$V_1 = K_r V_0/2 + V_0/2 = [Z_{02}/(Z_{02} + Z_{01})]V_0$ (4)

Using any classical method based on the continuity of the voltage and current we should have concluded that $V_2 = V_1$, which indeed is verified, (3), (4), Fig. 2.

ANALYSIS OF STEADY STATES

Let us consider Fig. 3 where a steady current generator of emf V_0 and internal resistance R_g feeds a lossless uniform line terminated by a resistance R_s. In the present case we have a constant voltage and current distributions given by

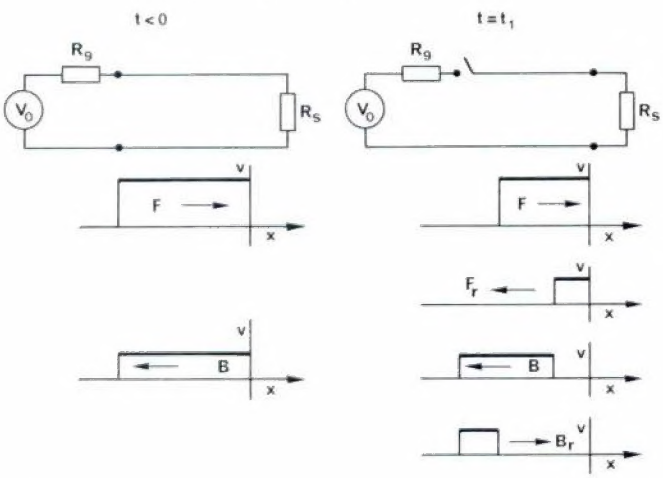


Fig. 3 Line in stationary state, interrupted at its beginning.
The initial state was analysed in two waves, F and B.

$V_1 = [R_s/(R_g + R_s)]V_0 \quad I_1 = [1/(R_g + R_s)]V_0$ (5)

Let K_p designate the relation $R_s/(R_g + R_s)$ and K_{rs} and K_{rg} the reflection coefficients on R_g and R_s which are given by $K_{rg} = (R_g - Z_0)/(R_g + Z_0)$ and $K_{rs} = (R_s - Z_0)/(R_s + Z_0)$. It will be easily verified that it is possible to analyse the steady state in an F wave and a B wave with constant voltage amplitudes given by

$$V_F = [K_p/(1 - K_{rs}K_{rg})]V_0 \quad (6a)$$

$$V_B = [K_p K_{rs}/(1 - K_{rs}K_{rg})]V_0 \quad (6b)$$

These amplitudes are consistent with relations

$$V_F + V_B = V_1 \quad V_B = K_{rs}V_F \quad (7)$$

The first relation is obvious and the second shows that the analysis was carried out by interpreting B as being a wave reflected from F on R_s.

Based on this interpretation, let us see what happens when at instant $t = 0$ the line is opened at its beginning (Fig. 3).

At instant t_1 we have, as before, a reflected wave F_r resulting from the incidence of F on R_s. The voltage amplitude of this wave is, obviously, equal to V_B.

On the other hand the B wave now reflects on an open circuited extreme and originates B_r. Since the reflection factor is (+1), the voltage amplitude will also be V_B.

Then, from Fig. 3, and considering the four waves it can be concluded that a wave amplitude V_p has been added to the initial voltage $V_1 = V_F + V_B$

$$V_p = -(V_F - V_B) = -[K_p(1 - K_{rs})/(1 - K_{rs}K_{rg})]V_0 = -[Z_0/(R_g + R_s)]V_0 \quad (8)$$

and that this wave has progressed (ct_1) from the open extreme in the positive direction of the xx axis; it is therefore, a forward wave whose impedance is Z_0; to Vp there corresponds, then, an amplitude current $I_p = V_p/Z_0$, that is a current wave which also started on the open extreme, joining the initial current I_1.

But by (5) $I_1 = V_0/(R_g + R_s)$, whereas by (8) $I_p = -V_0/(R_g + R_s)$ and consequently

$$I_p + I_1 = 0 \quad (9)$$

Note that (9) represents with exactitude the boundary condition corresponding to the open line.

In the example represented in Fig. 3, we have $R_g = 2Z_0$ and $R_s = 3Z_0$ and consequently $K_p = 1/3$, $K_{rg} = 1/3$ and $K_{rs} = 1/2$.

× × ×

Let us consider, in Fig. 4, the same line as in the previous case and exactly in the same circumstances.

We shall now study the transient corresponding to the opening of the line at its end, at $t = 0$.

Before applying the method we can immediately predict that a current wave of amplitude I_p and satisfying $I_1 + I_p = 0$, that is, condition (9), is going to start on the open extreme. It therefore corresponds to the same current amplitude as in the previous case, but we are now dealing with a backward wave, the wave impedance being thus $-Z_0$, and therefore V_p will be

$$V_p = (-Z_0)I_p = Z_0 I_1 = V_0 Z_0/(R_g + R_s) \quad (10)$$

It should be pointed out that such a result has been obtained from imposition of a boundary condition, which means that, although correct, it does not show any physical mechanism.

Let us now see, in the light of the method in question, what is happening.

As shown in Fig. 4, it is possible to decompose the initial state into three waves: a forward wave G, a forward wave F and a backward wave B to which there correspond constant amplitude voltages given by

$$V_G = K_p V_0 \quad (11a)$$

$$V_F = [K_p K_{rs} K_{rg}/(1 - K_{rs}K_{rg})]V_0 \quad (11b)$$

$$V_B = [K_p K_{rs}/(1 - K_{rs}K_{rg})]V_0 \quad (11c)$$

It can be easily seen that $V_B = K_{rs}(V_G + V_F)$, that is why B is taken as a reflected wave resulting from

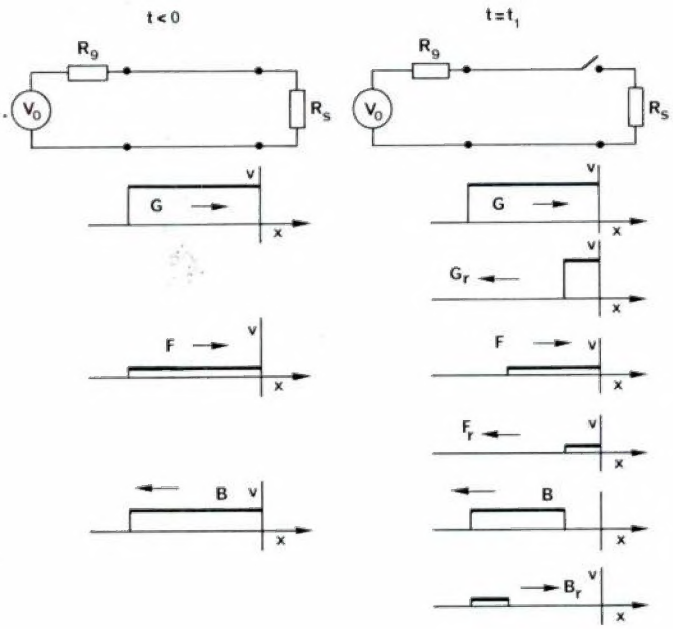


Fig. 4 Line in stationary regime, interrupted at the end terminal.
In this case the initial state has been analysed in three waves: G, F and B.

the incidence of the wave (G + F) on R_s. It can also be seen that $V_F = K_{rg}V_B$, and so F is different from the F considered in the previous case. The wave F is now the result of the reflection of the wave B on R_g.

Thus, and according to this interpretation, G is a wave which is primarily and permanently originated at the generator.

The stationary state was established from the superposition of an infinite number of incident waves which define F as their limit and from an infinite number of reflected waves which similarly lead to B.

The final state corresponds to the process represented by the following scheme:

$$V_0K_p = V_G \quad (12a)$$

$$(V_G + V_F)K_{rs} = V_B \quad (12b)$$

$$V_BK_{rg} = V_F \quad (12c)$$

which clearly shows that B is always being generated from (G + F) and F is always being generated from B, from which it follows that F and B initially occupy the whole lenght of the line.

In fact F and B depend on R_g/Z_0 and R_s/Z_0 and represent throughout the line the terms which make it possible to satisfy the boundary conditions.

Since these conditions are two, one on R_g and the other on R_s, a third wave is necessary, precisely G, which is permanently being produced by the generator and depends on the relation R_g/Z_0.

Bearing this in mind (see Fig. 4), note that at $t = t_1$ the F wave has decresead its spatial "duration" by (ct_1) originating the reflected wave F_r with an occupation (ct_1).

The B wave also reduces its occupation by (ct_1) and leads to the reflected wave B_r occupying in space an extension (ct_1).

However, G maintains its lenght. That is, the source produced an extension (ct_1) which is exactly what G decreases in the reflection originating G_r which occupies (ct_1) in space.

We shall obviously have

$$V_{Gr} = V_G \quad V_{Fr} = V_F \quad V_{Br} = K_{rg}V_B \quad (13)$$

Finally, and as it can be easily concluded from Fig. 4 to the perturbation resulting from the opening of the line there corresponds a voltage wave which is added to the initial value $V_1 = V_G + V_F + V_B$. The amplitude V_p of this wave is given by

$$V_p = V_{Gr} - V_B + V_{Fr} = V_G - V_B + V_F = [K_p(1-K_{rs})/(1-K_{rs}K_{rg})V_0 \quad (14)$$

As in fact predicted, V_p with an opposite sign is of the same amplitude as the one given by (8) and which corresponds to the line opened at the beginning.

With these two examples we have sought not only to illustrate the application of the method, but to make it clear that for the same stationary state a particular decomposition is convenient on the site of the perturbation that is going to start the transient.

GENERALIZATION

In the examples given only voltage and current waves of constant amplitude were considered.

With this kind of waves we can reproduce the voltage and current distribution of an electrostatic state, of a magnetostatic state or of a steady current state.

In accordance with the fundamental hypothesis of the method presented these waves keep their identity relatively to the new situation imposed on the line.

For these waves to move autonomously they must, in fact, constitute a solution of the distortionless line where they propagate. That is, each wave is necessarily formed at the cost of a voltage wave and a current wave related by the characteristic wave impedance. Note that at the extreme of each line section, the boundary conditions are satisfied at each instant.

This is what essentially characterizes the method in question.

To respect the boundary conditions is simply to determinate with exactitude reflected waves and transmitted waves on the actual coefficients.

Before the transient is started, these coefficients are not the same as after it is started. They are instantaneously altered.

If, for example, on a line terminated by R_s we have in a stationary regime an F wave and a B wave with $V_B = [R_s - Z_0)/(R_s + Z_0)]V_F$, to open the line means that F is going to continue its incidence on the terminal which is now opened, giving origin to a reflected wave F_r with $V_{Fr} = V_F$.

The B wave is not in the least affected by the above-mentioned opening, since it moves away from the terminal were the perturbation took place. Though is this case F does not originate a transmitted wave in different circumstances it may originate it. Generalizing it, one can say that the method fundamentally lies in the following:

An incident wave generates a reflected wave and, eventually, a transmitted wave. A reflected wave simply moves away from the terminal, with no action at all.

Generalization to other situations can be easily done, namely in what concerns harmonic fields.

CONCLUSIONS

We have presented a method which allows a simple determination of the beginning of transients on lossless uniform lines. This determination is exhaustive, which means that what is being determinated is enough to build up the whole sequence of phenomena observed.

The method is based upon the decomposition of the initial state into a superposition of travelling waves whose action, relatively to an imposed perturbation, is the same as if they acted separately.

Fundamentally, this means the following: given an initial state, the waves into which that state is decomposed, respect well-determinated boundary conditions.

When a perturbation is imposed, the boundary conditions are instantaneously altered and then the wave with an incidence on the perturbation site will originate new reflected and transmitted waves. The initial reflected wave follows its evolution since by moving away from the perturbed terminal it is not in the least affected by that alteration. This is a crucial point. As always, for the same problem there will be several methods to obtain the solution. In some conditions, however, certain methods prove to be too long and dense, whereas others are quick and almost immediate.

In some situations the method we present is, in fact, very simple. If beyond such simplicity, its physical significance is taken into consideration, we believe that it may be of interest.

Furthemore, the method in question shows how illusory the simplicity of a stationary state can be, how deceptive the simplicity of an electrostatic state.

To summarize, and as closing remark, we shall say that in an electrostatic state, and generally in a stationary state, everythings happens as if the waves that integrate them were alive. Open a way to them, give them a new space, and they will travel on.

REFERENCES

[1] C.T. Tai, "Transients on Lossless Terminated Transmission Lines" IEEE, Vol. AP-26, No 4, July 1978.

[2] G. Metzger and J.P. Vabre, Transmission Lines with Pulse Excitation (Academic Press, New York, 1969), Chap. II.

[3] H.H. Skilling, Electric Transmission Lines, McGraw-Hill, New York, 1951

[4] R.W.P. King, Transmission-Line Theory, McGraw-Hill, New York, 1955.

PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DO NAFION 120 EM SOLUÇÕES DE SODA CÁUSTICA

C.A.C. Sequeira, J.P. Pitta de Oliveira, M.P. Sá da Costa e M.N. de Pinho

Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Resumo

Estudam-se e caracterizam-se membranas de Nafion 120 sob o ponto de vista de algumas das suas propriedades de transporte em soluções de soda caústica. Obtém-se um valor aproximado de 2×10^{-6} cm²/seg. para o coeficiente de difusão molecular do NaOH. Mostra-se que a eficiência de corrente através da membrana varia de uma forma regular com a densidade de corrente utilizada; o número de transporte do ião sódio através da membrana varia entre 0,90 e 0,80 para d.d.c. entre 2 e 12 mA cm^{-2}.

Estes resultados são um contributo básico para o nosso objectivo de modelar e construir uma célula de electrodiálise multicompartimentada para a recuperação de soda cáustica nas águas residuais das indústrias têxtil e de moldagem.

Abstract

Some transport properties of Nafion 120 perfluorosulfonic acid ion exchange membranes in sodium hydroxide solutions at room temperature have been studied using a two compartment electrodialysis cell. The diffusivity constant, D, for NaOH through Nafion is found to be about 2×10^{-6} cm² sec^{-1}. The dependence of the transport number of sodium ions through the perfluorinated membranes upon current density is smooth and changes from about 0.90 to 0.80 for current densities varying from 2 to 12 mA cm^{-2}. These data are important as a basis for our proposal of designing a MIEME cell for caustic soda recovery.

Original recebido para publicação em 10.02.87

INTRODUÇÃO

Devido ao desenvolvimento de membranas duráveis e com grande capacidade de permuta iónica, a electrodiálise tem sido, nos últimos 80 anos, extensivamente utilizada numa grande variedade de separações (1).

O equipamento utilizado inclui habitualmente arranjos alternados de membranas permutadoras de catiões e aniões. Recentemente e para separações específicas, começam a ser construídos módulos com um só tipo de membranas, ou catiónicas ou aniónicas ou então a sua combinação com membranas neutras.

A recuperação de soda cáustica por electrodiálise foi recentemente investigada por um grupo americano. Estes resultados iniciais serviram de base para um estudo experimental feito por um dos autores deste trabalho (M.N.P.) numa sua estadia (1983) em "Membrane Technology Consultants", Leiden (Holand).

As indústrias de têxteis e de moldagem utilizam grandes quantidades de soda cáustica, que em Portugal não são recuperadas; antes, pelo contário, são descarregadas para o esgoto ou rios sem tratamento adequado.

Contrariamente ao que se passa em Portugal, tem-se verificado, quer na Europa, quer nos U.S.A., uma crescente utilização da tecnologia de membranas para simultâneamente combater a poluição e reciclar produtos de elevado valor económico com uma técnica de baixos custos energéticos.

De entre as membranas utilizadas, as de Nafion constituem uma "família" especial face às suas propriedades químicas e mecânicas (1, 2).

É nosso objectivo construir uma célula de electrodiálise multicompartimentada para a recuperação de soda cáustica nas águas residuais das indústrias têxtil e de moldagem, usando membranas de Nafion.

Para a optimização das taxas de transferência de massa na célula de electrodiálise são necessários vários estudos, nomeadamente aqueles que permitem caracterizar as membranas do ponto de vista das propriedades de transporte. No presente artigo ocupamo-nos dos fluxos difusivos de NaOH através de membranas de Nafion 120 (peso equivalente 1200) e da variação da eficiência da corrente e números de transporte iónico através da membrana com a densidade de corrente utilizada.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de Nafion foram lavadas com água destilada e equilibradas com NaOH 0,1N; estas operações repetiram-se 3-4 vezes, a intervalos de 6-8 horas. Posteriormente, as amostras foram equilibradas com soluções de NaOH de concentração igual à concentração média das soluções usadas nos ensaios com essas amostras. Usou-se uma célula de electrodiálise de dois compartimentos, separados pelo Nafion. A célula foi construída em perspex.

DIFUSÃO MOLECULAR DE NaOH

Usou-se um método directo para a determinação do coeficiente de difusão molecular, D, de NaOH através do Nafion. O método utiliza uma célula de dois compartimentos separados por uma membrana de Nafion. Designando por C^0_1 e C^0_2 as concentrações iniciais de NaOH nos compartimentos (1) e (2), respectivamente, e admitindo que $C^0_1 > C^0_2$, é de esperar que ao fim dum intervalo de tempo t as concentrações de NaOH assumam os valores C_1 e C_2, tais que $C_1 < C^0_1$ e $C_2 > C^0_2$. Recorrendo à 1ª lei de Fick, pode escrever-se:

$$-V\frac{dC_1}{dt} = V\frac{dC_2}{dt} = (C_1 - C_2)\frac{AD}{l} \qquad /1/$$

em que A é a área da membrana exposta ao electrólito, l é a sua espessura e V é o volume da solução em qualquer dos compartimentos. Uma vez que ambos os compartimentos contêm o mesmo volume de solução, pode escrever-se :

$$V\frac{dC_2}{dt} = (C^0_1 + C^0_2 - 2C_2)\frac{AD}{l} \qquad /2/$$

Integrando esta equação, segue-se que:

$$-0{,}5\, ln\, \frac{C^0_1 + C^0_2 - 2C_2}{C^0_1 - C^0_2} = \frac{AD}{Vl}t \qquad /3/$$

A Tabela I contêm os resultados obtidos. Na Fig. 1 representa-se

TABELA I

Difusão molecular de NaOH em Nafion 120

C^0_1 eq/l	C^0_2 eq/l	C_2 eq/l	V cm³	$-1{,}15V \log \frac{C^0_1 + C^0_2 - 2C_2}{C^0_1 - C^0_2}$ cm³	t seg
0,337	0,070	0,118	1000	219,5	17100
0,285	0,118	0,121	995	17,5	1620
0,605	0,121	0,159	1000	84,0	7200
0,576	0,167	0,208	924	103,7	8730
0,529	0,202	0,257	954	198,2	15840
0,403	0,103	0,173	980	303,5	24030
0,669	0,176	0,221	995	101,6	8460
0,525	0,099	0,117	1000	43,4	3600
0,492	0,118	0,148	1000	89,0	6480
0,440	0,135	0,212	1000	348,7	28800

A = 161 cm² l = 0,0255 cm

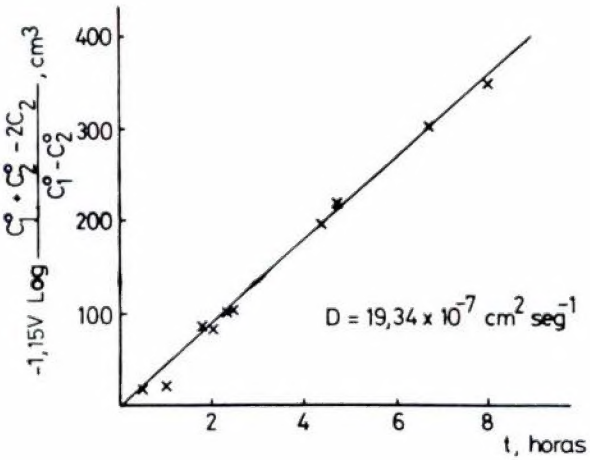


Fig. 1 Fluxo difusivo de NaOH através de Nafion.

$$-1{,}15V\, log\, \frac{C^0_1 + C^0_2 - 2C_2}{C^0_1 - C^0_2}$$

em função de t; como se vê, obtém-se uma recta que intersecta a origem e de cujo coeficiente angular se pode deduzir o valor do coeficiente de difusão molecular, D, do NaOH através do Nafion. Esse valor é de $19{,}34 \times 10^{-7} cm^2\, seg^{-1}$ a 25ºC. Na Fig. 2 representam-se os valores de D em função das concentrações iniciais de NaOH no compartimento (1).

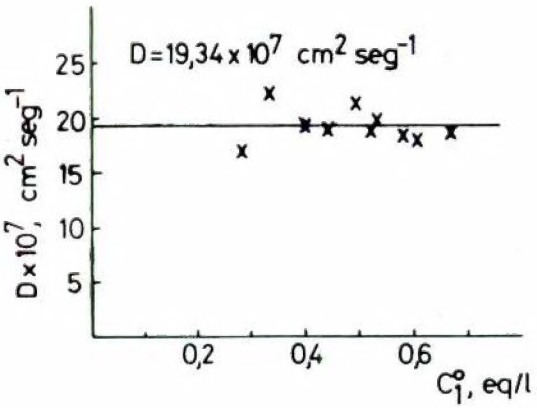


Fig. 2 D versus concentração inicial de NaOH.

EFICIÊNCIA DE CORRENTE E NÚMERO DE TRANSPORTE DOS SODIÕES

As interfases membrana-solução são sede de fenómenos de polarização de concentração sempre que a electrodiálise se processa a altas densidades de corrente. Esta polarização de concentração é importante não só sob o ponto de vista da difusão mas também para o número de transporte dos iões permeáveis através das membranas. À medida que aumenta o empobrecimento de iões na interfase membrana-solução, a corrente passa a ser transportada não só pelos iões que se pretende permutar mas também pelos iões "indesejados", como por exemplo os iões H^+ e OH^- resultantes da dissociação da água. Com o transporte destes iões indesejados decresce o número de transporte dos iões que se pretende separar através da membrana. Houve assim que calcular os números de transporte dos sodiões através das amostras de Nafion usando densidades de corrente moderadas e tendo em conta a difusão. Usaram-se duas chapas perfuradas de aço como eléctrodos e um potenciostato/galvanostato PAR como fonte de corrente. Na Fig. 3 perspectiva-se a célula usada.

Não foi possível obter na literatura dados acerca da permeabilidade hidraúlica do Nafion 120, o que nos impediu de calcular a transferência do solvente através da membrana por osmose. No entanto, uma vez que as permeabilidades hidraúlicas para as nossas membranas permiselectivas são reduzidas, pode assumir-se que o efeito da osmose na nossa célula é desprezável.

Quanto ao efeito do transporte de água por electro-osmose, considera-se que os números de

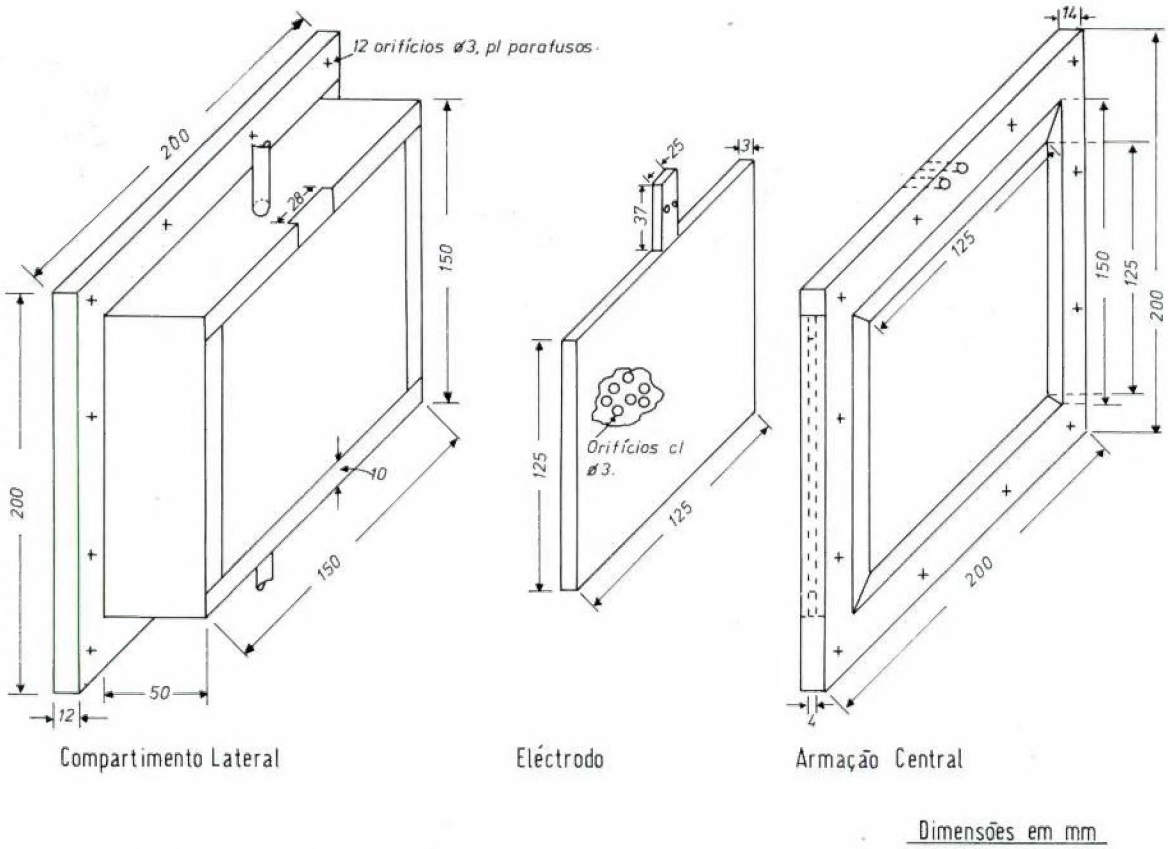


Fig. 3 Perspectiva da célula de dois compartimentos.

TABELA II

Números de transporte dos sodiões através de Nafion 120

i, A cm^{-2}	t, seg	c_1^0 eq/l	c_2^0 eq/l	c_2 eq/l	V_2 cm^3	Q, eq/l	Q_D, eq/l	Q_N, eq/l	Q_T, eq/l	t_{Na^+}
1,74	3600	0,275	0,275	0,292	970	0,0106	0,0005	0,0101	0,0104	0,96
1,49	3600	0,397	0,274	0,293	1000	0,0187	-0,0050	0,0137	0,0149	0,91
2,61	7200	0,458	0,247	0,292	937	0,0425	-0,0140	0,0285	0,0319	0,90
4,04	3600	0,357	0,283	0,306	1000	0,0231	-0,0022	0,0209	0,0242	0,86
4,49	3600	0,331	0,303	0,326	1000	0,0233	0,0000	0,0233	0,0269	0,86
5,31	3600	0,401	0,288	0,321	917	0,0310	-0,0030	0,0280	0,0319	0,87
5,59	7200	0,373	0,289	0,352	932	0,0589	-0,0018	0,0571	0,0666	0,85
7,46	3600	0,513	0,199	0,253	908	0,0491	-0,0110	0,0381	0,0447	0,85
9,05	3600	0,256	0,281	0,330	920	0,0471	0,0037	0,0434	0,0531	0,81
12,42	3600	0,392	0,249	0,316	928	0,0625	-0,0030	0,0595	0,0746	0,79

$A = 161\ cm^2$ $l = 0{,}0255\ cm$ $D = 19{,}34 \times 10^{-7}\ cm^2 seg^{-1}$

transporte de água através das amostras são iguais aos números de hidratação iónica dos iões permeáveis.

As perdas de soda caústica por saturação do hidrogénio produzido aquando da electrodiálise não se incluiram em virtude das pressões parciais de NaOH em equilíbrio com as soluções de soda cáustica utilizadas serem diminutas.

A quantidade de NaOH transferida por difusão, calculou-se a partir da expressão

$$Q_D = \frac{DA(C_1^* - C_2^*)t}{l} \quad /4/$$

em que C^*_1 e C^*_2 são os valores médios das concentrações inicial e final de NaOH respectivamente nos compartimentos (1) e (2).

Na Tabela II apresentam-se os resultados obtidos para a variação do número de transporte dos sodiões com a densidade de corrente. Nesta tabela Q é a quantidade de iões sódio transportados, electricamente, do compartimento (1) para o compartimento (2) em t segundos, V_2 é o volume médio da solução no compartimento (2), $Q_N = Q \pm Q_D$ é a transferência total de NaOH devida à electrodiálise e $Q_T = Ait/F$ é a carga total, expressa em Faraday, através da célula no tempo t. Definindo a eficiência de corrente ou eficácia coulômbica como a razão entre a transferência real de iões através da membrana e o número de equivalentes de electricidade que a atravessaram, está claro que ela representa o número de transporte dos iões permeáveis através da membrana. Na Fig. 4 representa-se a variação de t_{Na^+} com a densidade de corrente, i.

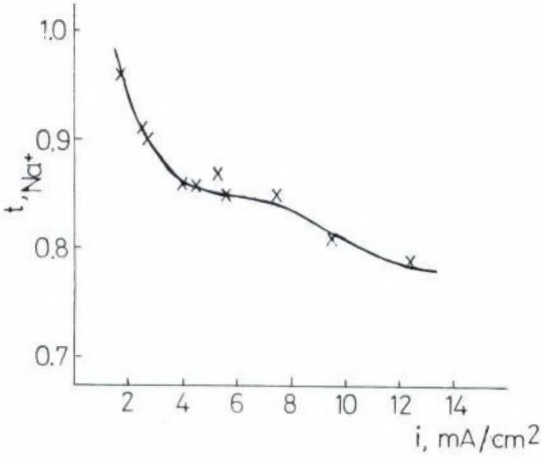


Fig. 4 Números de transporte dos sodiões através do Nafion 120 em função da densidade de corrente.

A aplicação de campos eléctricos às membranas de Nafion 120 modifica-as fisicamente. Este processo de relaxação, a que já nos referimos anteriormente (3, 4), precisa de ser devidamente caracterizado em trabalho futuro.

CONCLUSÕES

A difusão de electrólitos em membranas permutadoras de iões depende da sua permiselectividade. As membranas catiónicas são mais selectivas em meio neutro que em meio alcalino. Consequentemente, a selectividade imperfeita (ou mais reduzida) do Nafion pode explicar, pelo menos parcialmente, o elevado valor de $D(\sim 2 \times 10^{-6} cm^2 seg^{-1})$. Mas, para além da sua selectividade, há que contar com o transporte adicional de moléculas de NaOH não dissociadas o qual ocorre por difusão em virtude do gradiente de concentração, independentemente da carga iónica presente na estrutura da membrana e

conjuntamente com a transferência de iões Na^+ e OH^-. Há ainda que ter em consideração que no método adoptado neste estudo para calcular D não há interferência de transferência eléctrica, isto é, tomaram-se para as diferenças de concentração os valores integrados entre as concentrações inicial e final, e claro que este procedimento pode também contribuir para a difusão molecular. Contudo, o valor de D não é crítico para o nosso propósito de estabelecer uma célula industrial de electrodiálise, desde que a densidade de corrente empregue não seja muito baixa. A Fig. 1 também confirma a precisão dos resultados obtidos, que estão de acordo com a relação /3/.

Procurou-se estudar a variação de D com a concentração de NaOH. A Fig. 2 mostra que não há uma dependência clara entre D e C^0.

Nas determinações de eficiência de corrente, embora se tivesse atendido às transferências electroosmóticas, foi difícil medir as variações de volume da solução com grande rigor. Outra limitação é que as diferenças de concentrações reais através da membrana não coincidem com as diferenças de concentração no seio das soluções, uma vez que a polarização de concentração se confina à interface membrana-solução.

Como se pode ver na Fig. 4, o número de transporte do ião sódio diminui cerca de 0,1 (ou a eficiência de corrente diminui 10%) quando a densidade de corrente aumenta de 2 para 12 mA cm^{-2}, sendo essa variação bastante regular.

Os resultados aqui reportados mostram que as membranas de Nafion 120 têm aplicação certa no processo de separação industrial em que nos envolvemos. Mas claro está que há que caracterizar outras propriedades de transporte para a optimização das taxas de transferência de massa na célula de electrodiálise. Uma análise rigorosa da estrutura das fases adjacentes à membrana é outro conhecimento necessário. Só então será possível transpôr os resultados obtidos para células multicompartimentadas e fazer propostas concretas para a escala industrial.

AGRADECIMENTO

As amostras de Nafion 120 foram oferecidas gentilmente pela firma E.I. du Pont de Nemours.

REFERÊNCIAS

1. F.B. Leitz e J.L. Eisenmann, "Electrodialysis as a Separation Process", A.I. Chem. Eng. Symposium Series 204, 77, (1981).
2. A. Eisenberg e H.L. Yeager, eds., "Perfluorinated Ionomer Membrane", ACS SymposiumSeries №180, ACS, Washington, D.C. (1982).
3. C.A.C. Sequeira, J.P. Pitta de Oliveira, M.P. Sá da Costa e M.N. de Pinho, Extended Abstracts №228, 168th Electrochemical Society Meeting, Las Vegas, Nevada, (October 13-18, 1985).
4. C.A.C. Sequeira, J.P. Pitta de Oliveira, M.P. Sá da Costa e M.N. de Pinho, J. Membr. Sci., In Press.

TURBOALIMENTAÇÃO DOS MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA: Príncipios, Objectivos e Limitações

F. Almeida e Castro, Professor Associado do I.S.T.
Dept. Eng Mecânica, Secção de Termodinâmica Aplicada

Resumo

Os fundamentos da sobrealimentacão por turbocompressores são apresentados sob forma acessível, dando particular ênfase aos condicionalismos que tornam diferentes os resultados consoante o conceito seja aplicado a motores diesel ou a motores de explosão. As principais exigências peculiares a respeitar pela turboalimentacão nos motores de automóvel são também referidas.

0 INTRODUÇÃO

A sobrealimentacão por turbocompressores accionados pelos gases de escape, se bem que desde há muitos anos se tenha constituido componente natural de todos os motores de combustão interna de média e grande potência -- versão Diesel -- so há pouco tempo ganhou alguma expressão no campo automovel.

Curiosamente, os beneficios praticos da introdução do conceito neste ultimo dominio -- tanto em motores de explosão como nos Diesel -- ficam ainda muito aquem dos já praticados na geração de electricidade, na propulsão maritima e na tracção ferroviaria.

Apesar disso, foi só depois da sua apropriação pela industria automóvel que o vocabulo "turbo" saltou para as bocas do mundo, entrando hoje na linguagem corrente de todos nós e gerando um movimento de curiosidade entre os não especialistas, a que por certo interessa dar satisfacão.

Dai a oportunidade que poderá ter um texto em que se condense e articule a informacão minima indispensável à correcta compreensão dos fundamentos do conceito, dos objectivos que visa e das limitações que o restingem.

Achou-se, porém, conveniente partir um pouco a montante do processo começando por recordar, embora sucintamente, as caracteristicas genericas dos motores em que se aplica.

1. POTENCIA EFECTIVA

Como é sabido, a potencia efectiva dos motores de combustão interna -- a potencia util, também conhecida entre nós como potencia ao freio -- pode exprimir-se na sua forma mais simples por

$$N_e = \frac{C p_e n}{K}$$

os parametros aqui incluidos são :

- A cilindrada (C), ou seja o volume operativo do motor, correspondendo ao espaco gerado pelo movimento dos respectivos embolos;

-- A velocidade de rotação (n) correntemente referida pelo numero de rotações efectuadas por minuto (rpm) e aqui representando a frequencia da execução periodica dos ciclos termodinamicos. Tal frequencia coincide de facto com o proprio numero de rotações (no caso dos ciclos de 2 tempos) ou com metade desse numero quando se trate de um 4 tempos;

-- A pressão media efectiva (pe), representando o trabalho util (efectivo) produzido em cada ciclo por unidade de cilindrada. Por definição toma as medidas duma pressão, donde o nome que lhe foi dado . Resulta por outro lado da pressão media indicada ou interna (pi) após lhe ser subtraida a parte absorvida em atritos e mecanismos auxiliares (pm) vulgarmente designada como perdas mecanicas;

Um coeficiente numerico (K), decorrente do sistema de unidades adoptado e do processo de substituição da carga dos cilindros (a questão já evocada dos ciclos de 2 ou de 4 tempos).

-- Considerando que decorrem, em ultima analise, da respectiva cilindrada tanto o volume ocupado pelo motor como o seu peso e o correspondente custo, logo se compreende a forte motivação de projectistas e construtores no sentido de maximizar n e pe. Trata-se com efeito de extrair a maxima potencia util (Ne) duma cilindrada pre-establecida (C) ou ainda -- o que é o mesmo, mas exposto em termos porventura mais correctos -- de realizar a potencia desejada atraves da minima cilindrada possivel. Assim se maximizam de facto as relações potencia:peso ou potencia:volume, de fundamental importancia na maioria das aplicações vocacionais dos motores de combustão interna.

Interessa examinar, portanto, as vias de crescimento de n e pe, identificando a proposito os obstaculos que se lhes opõem -- uns naturais, ou permanentes, outros resultantes das proprias soluções que se pretendem aplicar.

Antes de prosseguir, convem no entanto fazer notar que estas variaveis não são independentes entre si; nem sequer são indiferentes quer ao valor de C quer ao modo especifico como se realiza uma dada cilindrada -- concretamente o numero, a configuracão e a disposição dos cilindros que a vão compor.

Desde logo é notorio que, da maneira como for composta a cilindrada (a arquitectura do motor) resulta uma razão superficie:volume mais ou menos desfavoravel sob o ponto de vista dos atritos gerados pelo movimento (perdas mecanicas) o que terá logo reflexos tanto no trabalho disponivel por unidade de volume (pe=pi-pm) como no rendimento da conversão calor-trabalho (consumo especifico).

Tambem é obvio que o tamanho dos cilindros determina em forte medida as massas das peças em movimento alternativo e, por essa via, a intensidade dos esforcos de inercia que terão de ser em parte equilibrados e em parte suportados pelos elementos fixos do motor e pela estrutura que o recebe. E é tambem do tamanho e da configuracão dos cilindros que resultam as velocidades lineares relativas de todas as superficies em movimento, o que de novo levanta a questão das perdas por atrito.

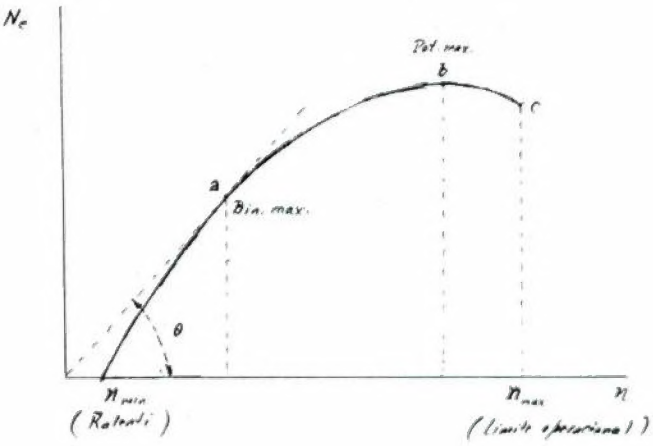
Por outro lado, não pode ignorarar-se a inevitavel interacção entre n e pe, já que o tempo disponivel para a execucão do ciclo termodinamico, incluindo a substituição da carga -- os processos de escape e admissão -- de algum modo influencia o rendimento possivel de atingir, além de que, com acima foi dito, velocidades mais elevadas geram maiores perdas mecanicas (atritos etc.); sem esquecer finalmente que os valores mais altos de pe podem exigir -- é certo que em medida indirecta -- maior robustez às peças moveis do motor e isso irá por sua vez limitar n devido a incidencia das forças de inercia geradas pelas maiores massas em movimento.

2. PRESSÃO MEDIA EFECTIVA

Fica assim entendido como tende a autobloquear-se a via que procura o aumento da razão potencia:volume através da intensificacão da frequencia de repetitividade dos ciclos, ou seja, atraves da pratica de mais altas velocidades de rotacão (n).

Não só as vibrações geradas tendem a tornar-se incomportaveis -- para o motor e para a estrutura que o suporta -- como ainda os aumentos tanto das perdas na admissao e no escape (rendimento volumetrico) como das perdas mecanicas por unidade de cilindrada (pm) tenderão a contrair a pressão media efectiva (pe) à medida que n subir.

Daqui resulta uma caracteristica propria dos motores muito rapidos em que a potencia efectiva (Ne) não cresce sempre acompanhando o numero de rotações; na pratica, atinge-se um maximo sensivelmente antes de ser alcançado o maximo de n imposto pelo aparecimento de vibrações intoleraveis



(Fig 1).

O ponto a desta figura define o binario maximo uma vez que, por definição, potencia é o produto do binario pela velocidade angular:

$$N = B.\omega \qquad (2)$$

donde decorre que, sendo ω proporcional a n, para uma dada cilindrada (C) tambem B sera proporcional a pe. ou seja:

$$tg\ \theta = B \propto \frac{N_e}{n} \propto p_e \qquad (3)$$

e assim o binario maximo materializa-se forçosamente no mesmo ponto da curva (o ponto a) em que se realiza a maxima pressão media efectiva. Dai em diante p_e decresce, inevitavel e continuamente.

Este efeito de autrorestrição às altas velocidadse manifesta-se tambem em termos de rendimento (consumo): ao aumento de pm (atritos) e à quebra do rendimento volumetrico, sensiveis quando a velocidade sobe, corresponde um empolamento em termos relativos das ditas perdas mecanicas. E assim tenderá a crescer indesejavelmente o consumo especifico à medida que n aumentar, especialmente a a partir do ponto b indicado na figura.

Quanto a vias de maximização da pressão media efectiva, elas são com efeito multiplas, embora todas algo limitadas como em seguida se vera.

De facto a capacidade de produção de trabalho util manifesta-se pelo efeito combinado de varios factores, nomeadamente:

i) O peso especifico (ρ) do ar disponivel, nas condições em que é utilizado para o enchimento dos cilindros;
ii) O rendimento volumetrico (η_V) que mede a eficiencia do processo de introdução: perdas de carga nas condutas de admissao e no filtro de ar, trocas de calor durante o processo, contrapressão no escape, etc.;
iii) A relação ar:combustivel presente na fase de combustão, resultante do indice estequiometrico do combustivel (x) e do coeficiente de excesso de ar adoptado (λ);
iv) O poder calorifico do combustivel (H) por unidade de massa;
v) O rendimento indicado ou interno (η_i) relativo ao processo termodinamico desenvolvido no interior de cada cilindro;
vi) O rendimento mecanico (η_m) indicador do peso relativo das perdas mecanicas (atritos internos e mecanismos auxiliares integrados no proprio motor).

Pode portanto afirmar-se que

$$p_e \propto [\frac{\rho H}{1+x\lambda} \eta_V] \eta_i \eta_m \qquad (4)$$

representando o conjunto entre parentesis a energia quimica introduzida no motor -- por ciclo e por unidade de volume operacional (cilindrada) -- enquanto o produto corresponde ao rendimento efectivo (global ou util) sendo este inversamente proporcional ao consumo especifico (Ce), isto é, ao consumo de combustivel por unidade de trabalho produzido e utilizado.

$$C_e \propto \frac{1}{\eta_e} \propto \frac{1}{\eta_i \eta_m} \qquad (5)$$

Note-se agora o seguinte:

- H e x são propriedades caracteristicas do combustivel utilizado, apresentando-se portanto relativamente fixos para cada caso. Nos derivados do petróleo, por exemplo, pouco se foge de M = 42000 kJ/kg e x = 14.5.

- As necessidades de garantir uma combustão "limpa" establecem um limite inferior absoluto ao valor de λ: nos motores de explosão será por isso $\lambda \geq 0{,}85$ e nos motores Diesel $\lambda \geq 1{,}1$.

O rendimento η_i está limitado superiormente pelo valor ideal inerente ao modelo de ciclo adoptado; entram aqui considerações de vulto como o maximo grau de compresão que não implique detonação (motores de explosão) ou não suscite incompatiblidades entre a robustez necessaria e a indispensavel permeabilidade termica (motores Diesel), nao parecendo viavel ir muito mais alem dos niveis que actualmente são praticados.

Os rendimentos η_i e η_m exigem desde logo baixas velocidades dos embolos e/ou largas dimensões dos cilindros para poderem situar-se em niveis satisfatorios; não são pois de esperar por este lado melhorias significativas relativamente aos criterios construtivos hoje correntemente seguidos.

Resta, por ultimo, um factor à primeira vista considerado imutavel -- melhor dizendo incontrolavel. Trata-se do peso especifico do ar ambiente (ρ) com o qual se alimenta o motor.

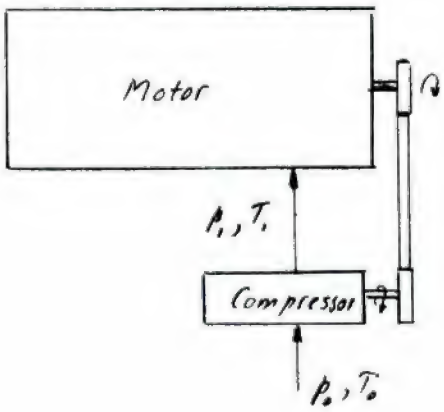
É com efeito este parametro que, em combinação com o rendimento volumetrico (ρ_v) limita a massa de combustivel possivel de se queimar, por unidade de cilindrada e em cada ciclo, já que de motores de combustão interna se trata.

Esta limitação foi desde muito cedo sentida em todas as unidades que tinham de operar em atmosferas rarefeitas -- especialmente nos primordios da navegação aerea -- dado que, inevitavelmente, a potencia efectiva dos motores dos aviões quebrava com a altitude, acompanhando a quebra de densidade do ar.

3.SOBREALIMENTAÇÃO

Para ultrapassar tal sujeição, a via obvia consistia na compressão previa do ar levando-o a tomar uma densidade superior à atmosferica; ao alimentar o motor com o ar assim pre-comprimido tornava-se possivel atingir um de dois objectivos:

1) compensar o efeito de altitude, mantendo a capacidadde de trabalho do motor ao nivel desenvolvido à cota zero.
2) Aumentar substancialmente a potencia da maquina sem lhe aumentar as dimensões nem a velocidade de rotação, através da elevação de p_e a niveis de outro modo impossiveis de alcançar.



Exposto o principio (fig 2) examinem-se seguidamente as dificuldades que é necessario vencer para efectivanente se atingirem estes objectivos.

O primeiro -- e desde logo o mais significativo -- diz respeito à evidente necessidade de consumir trabalho para efectuar a referida pre-compressão do ar de admissao. O accionamento de um compressor que desempenhe tal função, provindo do proprio motor, vai necessariamente acrescentar-lhe perdas mecanicas.

Convem assim interrogarmo-nos sobre se aumentando pi a custa dum aumento tambem de pm, até que ponto será possivel aumentar pe, posto que, com já foi referido, pe = pi-pm.

É pertinente a interrogação, sobretudo se atentarmos em que a compressão prévia não pode ser isotermica. Com efeito o trabalho de pré-compressão desde uma pressão incial po para uma pressao final p_i (que será a de admissão) corresponde, por unidade de massa, a:

$$\tau_C = \frac{1}{\eta_c}\frac{1}{k-1}T_0\left[\left(\frac{p_1}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1\right] \qquad (6)$$

sendo $1{,}0 < k < 1{,}4$; η_c o rendimento global (isoentropico x mecanico) do compressor (usualmente do tipo rotativo-volumetrico) e To a temperatura do ar nas condições atmosfericas do ambiente em que se situa o motor.

Desta compressão politropica resulta uma elevação de temperatura de To para T1 dada por

$$T_1 = T_0\left(\frac{p_1}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \qquad (7)$$

e portanto uma elevação do peso especifico do ar de $\rho_0 = 1/v_0$ para $\rho_1 = 1/v_1$ não proporcional à pressão conferida p_1.

O incrmento relativo de p_1 será com efeito, admitindo igualdade dos restantes factores atrás expostos :

$$\Phi = \frac{p_{i_1}}{p_{i_0}} = \frac{p_1}{p_0} = \frac{v_0}{v_1} = \frac{p_1 T_0}{p_0 T_1} = \left(\frac{p_1}{p_1}\right)^{\frac{2-k}{k}}$$

Por outro lado, a este trabalho vai ter de subtrair-se pm, agora acrescentado do trabalho consumido na compressão prévia. Este factor desenvolve-se, pois, em oposição ao efeito de sobrealimentação já que este se mede não por pi (pressão média indicada ou interna) mas sim por pe (pressão média efectiva).

Alem disso pm não vai subir apenas em função directa de p_1/p_0 mas tambem porque o rendimento η_c do compressor tende a degradar-se à medida que este quociente aumenta.

O efeito de temperatura, por um lado, vai progressivamente revelar-se cada vez mais restritivo do aumento de ϕ à medida que se pratiquem valores mais altos de p_1/p_0; por outro lado, o rendimento mecanico do motor tambem acaba por decrescer significativamente, afectando por consequencia o rendimento efectivo (η_e) de que faz parte e, portanto, o correspondente consumo espacifico C_e.

Deste modo, a sobrealimentação dita "mecanica" caracteriza-se praticamente por:

1. ganhos de potencia relativamente limitados em comparação com os incrementos gerados na pressão de alimentação.
2. Agravamentos no consumo especifico relativamente aos niveis praticados pela clássica alimentação aspirada.

Este processo, portanto, não oferece grande interesse economico, excepto nos casos em que se considere secundario o consumo perante outros factores, tais como as relacções potencia:peso ou potencia:volume ou ainda a capacidade (na aviação de há 50 anos) de atingir altitudes elevadas, de outro modo impossiveis de alcancar.

Pode, é claro, introduzir-se um processo de refrigeração do ar antes da admissão para lhe baixar a temperatura e assim aumentar a densidade. Esta solução, se de facto atenua sensivelmente os inconvenientes mencionados, não consegue faze-lo a ponto de conferir ao sistema caracteristicas que o

imponham à aceitação generalizada dos construtores e dos utilizadores. Para tal seria necessário:

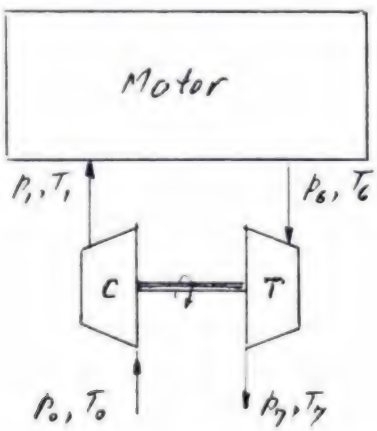
a) Que do efeito de refrigeração pudesse resultar a restituição ao ar pré-comprimido da sua temperatura inicial, afim de que o incremento de densidade acompanhasse o da pressão. As restrições de espaço para instação do permutador necessário e de disponibilidade de um meio refrigerante com temperatura suficientemente baixa, não permitem satisfazer esta condição -- apenas aproximada nas grandes instalações de propulsão marítima.

b) Que o efeito de refrigeração se reflectisse na subida de temperatura durante a pré-compressão, o que não pode suceder, já que o arrefecimento só intervem depois.

Na prática seria necessáripo baixar de 10°C a temperatura do ar précomprimido para ganhar 2 a 3% de pressão média efectiva, o que não é muito entusiasmante.

4. TURBOALIMENTAÇÃO

A via de solução deste relativo impasse estava porém contida num conceito patenteado em 1915(!) pelo engº suíço Alfred Büchi. Nele se previa a utilização da energia dos gases de escape -- de outro modo perdida pelo motor -- com a finalidade de movimentar, por intermédio duma turbina de gás, um compressor de sobrealimentação (Fig. 3).



Foi contudo preciso esperar até à década de 30, quando finalmente se reuniram condições -- nos domínios da metalurgia, da mecanica dos fluidos e dos processos de fabrico -- que permitiram ao conceito ter aplicação prática garantindo bons níveis de eficiencia, fiabilidade e custo.

Nas primeiras aplicações, o processo de conversão de energia correspondia ao que então se chamou aproveitamento "por acumulação", hoje designado correntemente por conversão sob " pressão constante" ou "fluxo contínuo".

Fundamentalmente, tal processo consiste em equipar o motor com uma conduta de escape de grande volume para onde todos os cilindros debitam os gases na fase de evacuação.

O volume da conduta -- autêntico reservatório de acumulação de gases -- está relacionado com o caudal por forma a nele se concentrarem os produtos da combustão a uma pressão (estagnada) obrigatoriamente inferior à de admissão (ponto 6 da

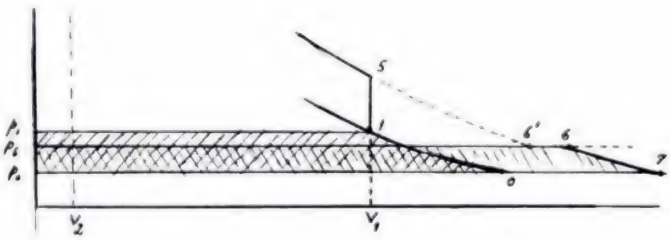


Fig. 4). A partir daí, os gases saem para o exterior expandindo-se numa turbina onde efectuam o trabalho dado pela área [p_0,0,1,p_1]; esta turbina, por sua vez, mecanicamente acoplada a um compressor centrífugo permite a este encarregar-se do trabalho de compressão representado pela área [p_0,0,1,p_1] e assim o motor será sobrealimentado por ar (ou mistura gasolina:ar) a uma pressão p_1, sensivelmente acima da atmosférica p_0.

Assim se concretiza a sobrealimentação por turbocompressor, com recurso a parte da energia que o motor lança para o exterior a partir do final da expansão (ponto 5).

Perde-se, em princípio, qualquer hipótese de aproveitamento directo da expansão entre os pontos 5 e 6 que ocorre na passagem dos cilindros para a conduta-reservatório de acumulação. Em rigor, porém nem tudo se perde já que, ao imobilizarem-se os gases à pressão de estagnação p_6 antes de passarem à turbina, parte da sua energia cinética é reconvertida em calor; daí a recuperação parcial que a figura assinala na passagem de 6' para 6.

É de notar porém que a referida área [p6,6,7,p0] não poderá limitar-se a cobrir o trabalho de compressão expresso pela área [p1,1,0,p0] -- o que fácilmente cumpriria -- mas terá também de cobrir as perdas mecanicas e termodinamicas do conjunto turbina-compressor. Isso significava, nos primeiros tempos de aplicação do conceito, que a turbina de escape tinha de gerar mais do que o dobro do trabalho útil exigido pelo compressor (rendimento do conjunto inferior a 50%).

Tal condição só era possível de satisfazer com os motores a plena carga, isto é, com relações p1-p0 acima de 1,5; às cargas parciais, reduzindo-se esta relação, o sistema tornava-se inoperante.

Por esta razão, o interesse da turboalimentação confinou-se de início quase exclusivamente aos motores marítimos. Estes, funcionando, como lhes é exigido, com regimes de carga determinada pela "lei do hélice" -- binário resistente proporcional ao quadrado da velocidade de rotação -- sentiam menos o inconveniente apontado; o qual aliás se foi progressivamente atenuando à medida que os rendimentos dos conjuntos turbocompressores atingiam níveis mais elevados e à medida, também, que as pás das turbinas aceitavam trabalhar com as temperaturas de escape que resultavam da prática de menores coeficientes de excesso de ar (λ).

Decorreu no entanto quase meio século até os rendimentos globais dos turbocompressores ultrapassarem os 65%.

Perante o impasse inicial, o próprio engº Büchi desenvolveu, a partir de 1926, um processo alternativo de conversão da energia dos escapes em princípio mais adequado às relações de sobrealimentação que na altura se entendia prudente não ultrapassar.

Segundo esse processo alternativo -- correntemente designado por "sistema de impulsos" ou de fluxo intermitente -- os gases são conduzidos directamente de cada cilindro para um sector do anel de tubeiras da turbina, que assim funcionará em cada instante sob admissão parcial temporária.

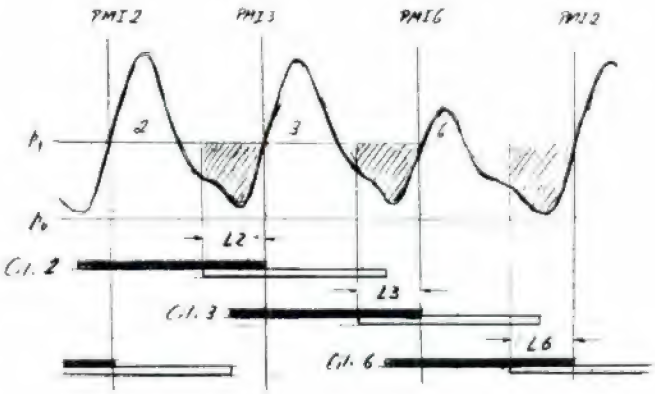
Procura-se deste modo utilizar, o mais possível na integra, a "chicotada" inicial de cada escape ou seja a onda de pressão nesse momento gerada; esta terá, pois, de ser absorvida rapidamente afim de não ser prejudicada a evacuação total dos gases provenientes de cada cilindro, para que aos respectivos embolos não seja exigido um trabalho negativo de expulsão -- além de poder ser afectado desfavoravelmente o rendimento volumétrico das admissões subsequentes.

Para tanto, as condutas deverão ser curtas e as secções de admissão de turbinas terão de permitir a franca passagem dos gases (sem reflexão sensível) a partir de cada chicotada (impulso, bouffée, blowdown).

Como se vê, por esta via pretende-se utilizar de modo periódico uma parte do trabalho de expansão correspondnete à área [5,6',1'] da Fig. 4; na prática, porém, este suplemento de energia não é aproveitado com bom rendimento. Com efeito, não só a velocidade e a pressão dos gases variam ao longo do processo -- não podendo os perfis do distribuidor da turbina acompanhar tais oscilações -- como ainda parte do escoamento será supercrítico, o que muito afecta a eficiência global. Além disso, as perdas por ventilação, que vão necessariamente ocorrer numa turbina de admissão parcial, e ainda as que resultam da necessidade de reencher a conduta no início de cada escape, também limitam os resultados da aplicação do processo.

É certo que na prática não se torna necessário, nem conveniente, dispor duma conduta exclusiva para cada cilindro, pois esta ficaria inactiva cerca de 3/4 do tempo (o período entre escapes consecutivos) e o grau de admissão parcial da turbina (inversamente proporcional ao nº de cilindros) resultaria inutilmente baixo, avultando mais as perdas por ventilação e obrigando a maior diametro da turbina.

Na realidade, uma vez que a duração de cada fase de escape (incluindo o avanço da abertura e o atrazo do fecho da válvula respectiva) não ultrapassa nos motores 4T mais rápidos os 240º de rotação da cambota, é perfeitamente possível ligar 3 cilindros a uma mesma conduta sem risco de interferencia mútua; tanto mais que haverá sempre alguma desfasagem entre o início da abertura da válvula e a subida da pressão da conduta. Além disso, por mais curto que seja o ramal, algum tempo decorre até que a onda de escape gerada num dos cilindros possa chegar a outro que porventura estivesse na fase de lavagem (cruzamento de válvulas).



Este aspecto é ilustrado pela Fig. 5 que representa a evolução típica da pressão de escape p_E numa conduta recebendo três escapes -- os dos cilidros nºs 2, 3, e 6 dum motor de 6 cilindros -- sendo p0 a pressão atmosférica e p1 a de sobrealimentação. Nota-se claramente que $p1 > p_E$ durante as fases de lavagem L2, L3 e L6 em que se cruzam períodos de abertura das válvulas de escape (barras negras) com os das válvulas de admissão (barras brancas). Na figura, os pontos mortos inferiores de cada cilindro são referenciados como PMI2, PMI3 e PM6.

Note-se, a propósito, como a onda de pressão do

BIBLIOTECA INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO LISBOA

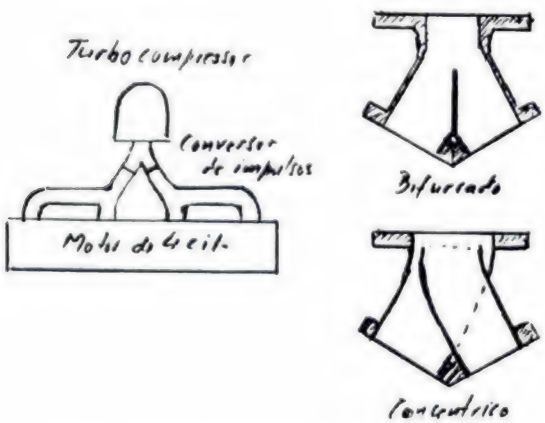
cilindro 6 aparec mais fraca que as outras, o que é explicado pela diferente extensão do respectivo ramal da conduta de escape (perda de reenchimento); no caso vertente o turbocompressor está instalado junto do cilindro nº 1, portanto no extremo do bloco motor oposto ao cilindro nº 6.

Obviamente, se o nº de cilindros não for múltiplo de 3 haverá que optar por uma de duas alternativas, de ambas resultando menor rendimento na conversão.

--- Associar os cilindros 2 a 2, com maiores perdas por ventilação e reenchimento; ou

--- Associá-los 4 a 4, admitindo alguma interferencia mútua estre escapes e admissão (nos períodos de lavagem) com alguma quebra no rendimento volumétrico e maior sobrecarga térmica global.

Neste último caso procura-se modernamente minimizar as referidas interferências inserindo "Convertidores de impulsos" nas uniões de convergência dos ramais duma mesma conduta. Trata-se de elementos estáticos de cuja configuração resulta, por um lado, algum retardamento das eventuais passagens de um para outro ramal e, por outro, a criação em cada um deles duma depressão provocada pela onda circulando noutro ramal -- melhorando assim o processo de lavagem dum cilindro à custa da força viva gerada no outro.



A Fig. 6 mostra dois possíveis arranjos aplicáveis a um motor de 4 cilindros com uma única entrada na turbina (admissão total pulsatória).

O processo de sobrealimentação por impulsos constituiu de facto até meados da década de 50 a via preferida para a realização prática da turboalimentação dos motores de então. À medida porém que se foram atingindo com segurança relações de compressão prévia mais ellevadas que 1:4, com refrigeração intermédia -- o processo de fluxo contínuo (pressão constante) ganhou eficiência e passou a ser preferido, dada a sua inerente simplicidade, sempre que os períodos de funcionamento a cargas reduzidas e as exigencias de aceleração rápida ou de resposta célere a bruscas variações de carga não sejam muito determinantes.

O processo de conversão por impulsos hoje em dia só predomina nas aplicações auto (incluindo camiões e autocarros) ou noutras não exigindo motores de muito grande porte: automotoras ferroviárias, navegação fluvial, grupos electrogéneos de socorro, etc.

5.DESEMPENHO

Apreendidos os fundamentos do conceito, interessará agora ver como a ele aderem as duas grandes famílias de motores presentes no mercado: os motores ditos de explosão (inflamação por faísca) e os chamados motores Diesel (inflamação por compressão).

5.1. MOTORES DE EXPLOSÃO

A potência ou, mais propriamente, a pressão média efectiva dos motores deste tipo bem como o seu consumo específico (rendimento) acham-se fortemente limitados pelo imperativo de impedir a ocorrência da detonação.

É este factor que grossomodo determina o máximo grau de compressão possível de conferir aos motores, tendo em conta é certo determinados parametros operacinais relevantes como a geometria e as dimensões das camaras de combustão, a velocidade dos êmbolos, o poder antidetonante da gasolina (Indice de octano), o avanço à ignição adoptado, etc. Pode por isso dizer-se que a cada motor o fabricante deu o mais alto grau de compressão que lhe foi possível adoptar sem riscos de detonação, pois que de outro modo fatalmente ocorreria a sua destruição a curto prazo em consequência deste fenómeno.

Nestas condições, bem se entende como a sobrealimentação (turbo ou mecanica, tanto faz) aplicada a este tipo de motores inevitavelmente levanta uma grande questão: no que toca à criação no interior dos cilindros das condições de pressão e temperatura que induzem à detonação os efeitos práticos da sobrealimentação resultam, em tudo, semelhantes aos de um aumento de grau de compressão.

Não podendo permitir-se que isso suceda ou, pelo menos, que tais condições sejam deliberadamente criadas, ao decidir-se sobrealimentar um dado motor logo se terão de tomar medidas ao nível de alguns dos parametros atrás apontados, por forma a contrariar a tendencia para detonar que de outro modo se manifestaria com grave perigo para a integridade da

máquina. A tendencia será predominantemente manifesta nas situações de elevado binário a baixas velocidades de rotação que bastante frequentes são na propulsão automóvel -- hoje em dia a mais característica aplicação prática dos motores de explosão.

Acontece assim, desde logo, que o grau de compressão do motor sobrealimentado terá de ser reduzido em comparação com o dum motor aspirado de igual tamanho e geometria e também o momento de ignição deverá ser retardado.

Outro recurso, correntemente praticado na aviação antes da era do jacto, consistiria em utilizar gasolina com elevado Indice de Octano (130 a 140!) o que está hoje definitivamente fora do alcance do automobilista comum.

Ora, como se sabe, tanto o grau de compressão como o avanço à ignição são factores altamente influentes no rendimento indicado (η_i). Portanto, como demonstram as expressões (4) e (5), logo se conclui que, ao sobrealimentar um motor de explosão, se é obrigado a tomar medidas preventivas que vão, por um lado, restringir o procurado efeito de aumento da pressão média indicada e, por outro, elevar o consumo específico para níveis menos interessantes.

Estes inconvenientes podem ser um tanto atenuados, é certo, recorrendo à refrigeração intermédia do ar admitido, montando um permutador entre o compressor e a admissão. O ganho global é porém relativamente modesto, no caso dos automóveis, pelos motivos já evocados a propósito da sobrealimentação mecanica -- sobrtetudo se tivermos em conta os resultados normalmente conseguidos noutras aplicações.

Acresce ainda que, no respeitante ao turbocompressor propriamente dito, as condições de trabalho proporcionadas pelos motores de explosão não são muito favoráveis.

Por um lado, as velocidades de rotação exigidas para realizar as velocidades periféricas que permitem às turbinas rendimentos aceitáveis na conversão da energia de escape têm de atingir valores elevadíssimos (bem acima das 100000 rpm) dadas as pequenas dimensões que às turbinas são impostas pelos caudais de gases característicos dos motores de automóvel. Desta situação resultam esforços de inércia tais que, combinados com as altas temperaturas dos produtos da combustão, muito podem afectar a fiabilidade dos orgãos em questão.

5.2 MOTORES DIESEL

Em contraste com os motores ditos de explosão, os motores de inflamação por compressão -- vulgarmente designados por Motores Diesel -- apresentam face ao conceito da sobrealimentação uma notável aptidão para dele retirarem largo proveito.

É, com efeito, no domínio dos motores Diesel sobrealimentados, mais particularmente nos de grande porte, que já se verificam simultaneamente as seguintes caracteristicas:

1 Elevados valores da pressão média efectiva, situando-se entre o dobro e o triplo dos níveis caracteristicos dos motores alimentados por aspiração;
2 Reduzidos consumos específicos (elevados rendimentos efectivos), entre 10 e 20% abaixo dos realizados com aspiração natural;
3 Capacidade de queima de combustíveis de difícil inflamabilidade (baixo Indice de Cetano) de outro modo inaceitáveis para as unidades convencionais;
4 Temperaturas de escape proporcionando boas condições de trabalho e longa durabilidade dos turbocompressores.

Um tal conjunto de "virtudes" deriva em linha recta do princípio de funcionamento dos motores Diesel; nestes a inflamação de combustível é obtida (expontaneamente) no próprio momento da sua introdução (injecção) por efeito da elevada temperatura conferida ao ar no final da fase de compressão. É, de facto, precisamente para materializar este princípio que os motores Diesel reúnem as peculiaridades que são conhecidas, nomeadamente:

a) Nas fases de admissão e compressão não está presente o combustível; mesmo na fase seguinte este vai sendo queimado à medida que entra, o que desde logo elimina toda a possibilidade de ocorrencia da detonação, tão temida nos motores de explosão.
b) A obrigação de conduzir o ar, depois de admitido, a um nível de temperatura suficientemente elevado para que o combustível se inflame expontaneamente logo que comece a ser injectado, impõem que ao motor Diesel seja dado um grau de compressão (relação volumétrica) bastante elevado, o que de facto é tornado possível pelo aspecto referido no parágrafo acima. Este grau de compressão deverá, em princípio, ser tanto a mais alto quanto menor for o volume do cilindro (para compensação das perdas térmicas decorrentes de razões superfície:volume mais desfavoráveis) e também quanto mais rápido for o motor e/ou quanto mais baixo for o Indice de Cetano do combustível (para minimizar o respectivo atraso à inflamação).
c) Dum elevado grau de compressão resulta a

possibilidade de praticar uma elevada relação de expansão na fase subsequente à combustão-injecção e daí -- suprema virtude destes motores! -- poder efectuar-se a conversão calor-trabalho com elevado rendimento (baixo consumo específico).

d) A relativa dificuldade em conseguir-se uma combustão "limpa" por efeito da inevitável sobreposição das fases de introdução (injecção), inflamação, difusão e combustão, obriga a praticar relações combustível:ar relativamente pobres ($\lambda >> 1$). Este factor é algo inconveniente numa óptica de aproveitamento do volume operacional: nos motores Diesel aspirados p_e situa-se, por isto mesmo, abaixo dos níveis praticados nos seus homólogos de explosão. Conjugado porém com a característica "grau de expansão:rendimento:consumo específico", evidenciada no parágrafo c), acaba proporcionando as baixas temperaturas de escape indispensáveis a uma boa fiabilidade dos turbocompressores de sobrealimentação quando se considere o seu emprego.

O último aspecto mencionado joga porém noutro sentido: baixas temperaturas nos gases de escape significam menor queda entálpica disponível e portanto maior dificuldade em recolher na turbina toda a energia necessária ao accionamento de compressores de sobrealimentação.

Nesta área registou-se de facto algum bloqueio inicial -- sobretudo nas grandes unidades a 2 tempos -- pois os especialistas foram forçados a trilhar um caminho esteitamente balizado entre a temperatura admissível pelas turbinas (tensões térmicas) e a energia exigida face aos rendimentos dessas mesmas turbinas (entalpia).

A questão está já hoje bastante bem dominada a ponto de, em algumas unidades de grande potencia (aplicações fixas e marítimas) se prever até um aproveitamento complementar para o excedente de trabalho disponível na turbina (para além do absorvido pelo compressor) ou, em alternativa, a instalação duma segunda turbina encarregada de recuperar a energia dos gases de escape não utilizada (por desnecessária) pelo compressor.

Nas grandes unidades, de facto, os limites efectivos da sobrealimentação são os que decorrem da carga térmica: o reforço de ordem mecanica exigido pelas pressõpes internas mais elevadas implica de certo modo alguma perda na permeabilidade térmica dos cilindros.

6. PROPULSÃO AUTOMÓVEL

No caso dos automóveis (camiões e autocarros incluídos nesta classificação) há ainda a considerar certos factores específicos, para além das questões já enunciadas que derivam do motor ser de explosão ou Diesel.

São aqui pertinentes, por exemplo:

a) A utilização de motores produzidos em grande série, destinados principalmente a uso na sua versão aspirada;

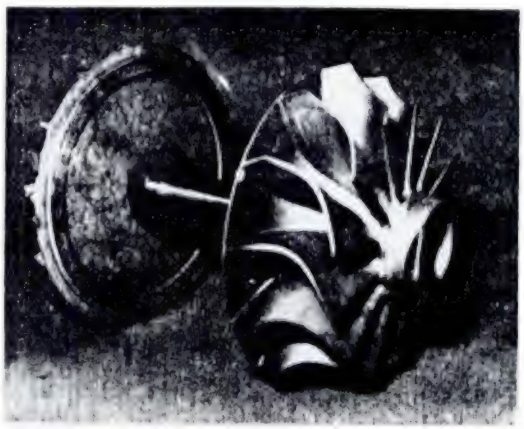
b) As reduzidas dimensões das unidades em causa e as frequentes acelerações bruscas exigidas em serviço;

c) O largo leque de velocidades de rotação que os motores têm forçosamente de explorar (transmissões mecanicas, principalmemte).

Do factor a) resulta que as relações de compressão prévia não são, nos motores auto, levados aos níveis correntemente praticados nas unidades de média e grande potência, fixas, marítimas, ferroviárias, Estas últimas são com efeito projectadas de raiz tendo em vista a sua sobreralimentação ao mais alto grau possível -- já que seria insensato despreszar os fortes benefícios daí resultantes. Assim sendo, os incrementos de p_e normalmente praticados na turboalimentação dos motores de automóvel -- incluindo nesta categoria também autocarros e camiões -- não excedem os 50/60%, em contraste com os 150 a 200% correntemente atingidos nos motores ditos industriais.

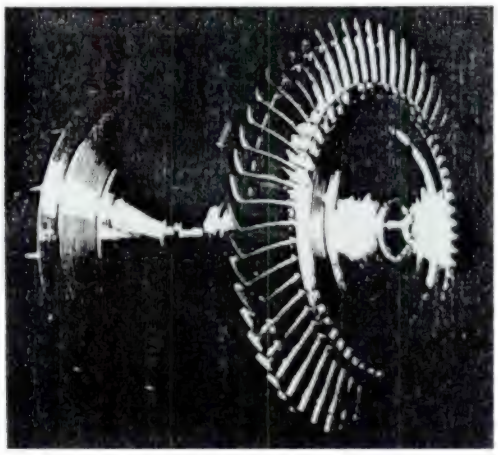
Claro que os correspondentes ganhos de consumo específico (rendimento efectivo) também se revelam mais favoráveis nas unidades de maior porte

O factor b) exige que os rotores dos turbocompressores tenham o mínimo de inercia e rodem com velocidades angulares extremamente elevadas. A solução até agora adoptada de utilzar



turbinas de fluxo radial (Fig. 7) a par das limitadas dimensões dos rotores (relações superfície:volume desfavoráveis) conduz a rendimentos da conversão escape:admissão sensivelmente mais baixos que os

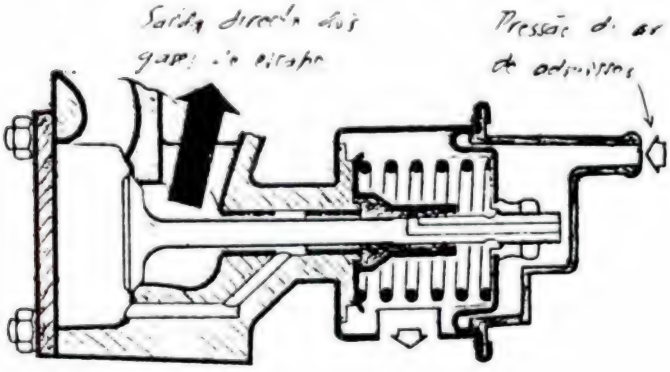
habitualmente conseguidos nas unidades de maior porte com turbinas de fluxo axial (Fig. 8).



Ao problema referido em c) não é possível responder com turbinas de geometria variável (como acontece nas grandes unidades) vistas a exíguas dimensões dos rotores em questão.

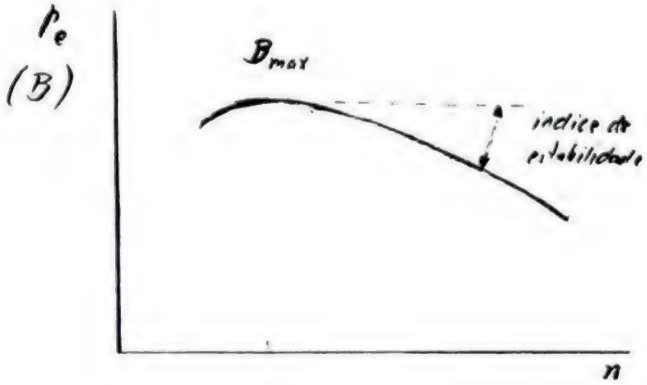
Assim sendo, a solução mais explorada actualmente consiste, em primeiro lugar, no dimensionamento da turbina para o caudal ocorrente no regime de binário máximo, procurando realizar aí as condições óptimas de funcionamento. No extremo alto da gama de rotações do motor, o caudal aumentado tenderia, em consequência, a forçar a turbina para regimes de sobrevelocidade perigosos para a sua integridade; além de que nessas situações o rendimento da conversão tenderia a baixar acentuadamente (produção de fumo negro).

Para que isso não aconteça recorre-se ao chamado "wastegate": uma espécie de válvula de segurança inserida na conduta de escape (Fig. 9) que desviará



directamente para a atmosfera o excedente de gases que assim deixará de actuar sobre a turbina. Esta será, por este processo, mantida em condições de funcionamento não lesivas da desejada fiabilidade do conjunto, bem como da sua eficiência global.

Por este artifício se mantém -- e reforça até -- a estabilidade da caracteristica binário:velocidade, essencial ao bom desempenho operacional de todo o motor de automóvel (Fig 10).



BIBLIOGRAFIA

F. ALMEIDA E CASTRO: Lições de Motores Térmicos (Rev. 1981). Instituto Superior Técnico

J. MIRALLES DE IMPERIAL: Sobrealimentação de motores. Colecção "Automóveis e Motores", Ed. CETOP, Lisboa.

KARL ZINNER: Supercharging of Internal Combustion Engines. Ed. Springer, Berlim.

N. WATSON, M: JANOTA: Turbocharging the Internal Combustion Engine. Ed. MacMillan, Londres.

SAE SPECIAL PUBLICATION SP-514: Turbocharger Performance and Application. Society of Automotive Engineers, U.S.A.

UNIDADE CAMAC DE LEITURA RÁPIDA E CODIFICAÇÃO

Gaspar Barreira, Prof. Auxiliar FCL, Investigador LIP

Augusto Casaca, Prof. Associado IST, Investigador INESC

Paulo Gomes, Assistente IST, Investigador LIP

João Varela, Prof. Auxiliar IST, Investigador LIP

Sumário

O Sistema de aquisição de dados da experiência NA38 no CERN, impõe a leitura de módulos de aquisição CAMAC a 3 MHz em vez dos 0,9MHz definidos na norma. Uma unidade de comando CAMAC foi especialmente projectada para a resolução deste problema. A arquitectura hardware, a estrutura do firmware de controle e a implementação desta unidade, bem como a sua interface para um bus vertical RMH são apresentadas neste artigo.

Abstract

The data acquisition system in the experiment NA38 at CERN requires the reading of the CAMAC data acquisition modules at 3MHz, instead of the 0,9 MHz defined in the ESONE standard. A special purpose CAMAC controller unit was designed to solve this problem. The architecture, the structure of control firmware and the implementation of the unit, as well as its interface to a RMH vertical bus are presented in this paper.

1. INTRODUÇÃO

A experiência NA38 instalada na "North Area High Intensity Facility" do Laboratório Europeu de Física das Partículas (CERN, Genève, Suiça) é uma colaboração entre Univ. de Clermont-Ferrand, Ecole Polytechnique de Paris, Univ. de Lyon e Univ. de Strasbourg (França), INIC e LIP (Portugal) e o CERN. A experiência tem por objectivo o estudo da produção de pares de muões, associados a valores de energia neutra transversa, nas colisões oxigénio-urânio à energia incidente de 225 GeV/ nucleão. O equipamento experimental inclui o espectrómetro de muões utilizado com sucesso pela experiência NA10[1], complementado por um calorímetro electromagnético e novos detectores de feixe e interacção.

O espectrómetro de muões é constituído por quatro hodoscópios de cintiladores associados a um total de 800 fotomultiplicadores utilizados no sistema de trigger, por 8 câmaras de fios para reconstituição de trajectórias, totalizando 20000 canais de pré amplificação e leitura, e por um campo magnético toroidal destinado à medição da impulsão das partículas. As características da aparelhagem, da electrónica de trigger e do sistema de aquisição de dados estão optimizados para feixes de alta intensidade (10^9 partículas/s). Os contadores de cintilação suportam taxas até 10MHz e as câmaras de fios respondem eficazmente até 100KHz por fio.

O primeiro nível de trigger, realizado por uma sequência de matrizes de coincidência em lógica ECL e disponível ao fim de 60ns após a interacção, seleciona pares de muões de massa superior a um valor pré-definido. A sua ocorrência desencadeia a transferência de dados do acontecimento a um ritmo de 200ns por palavra de 16 bits, da electrónica de leitura para um sistema de 4 memórias tampão de 4 kpalavras cada, acedidas por um processador rápido "bit-slice" denominado CAB [2], onde são calculados os algoritmos do segundo nível de trigger. Finalmente a informação é transferida por um canal

ORIGINAL RECEBIDO PARA PUBLICAÇÃO EM 02/02/87

DMA a um sistema de computadores NORD 100/500, onde é armazenada em banda magnética

O equipamento de detecção adicional utilizado na experiência NA38 impôs alterações e ampliações no sistema de aquisição de dados montado para NA10, quer porque aumentou o número de canais de informação binária, quer porque se introduziram canais analógicos ligados aos detectores colocados na região do alvo de NA38. Os elevados fluxos incidentes exigem que os canais analógicos lidos por electrónica CAMAC [3] acompanhem em velocidade de leitura e transferência as restantes unidades de leitura dos canais binários: 3 MHz contra aproximadamente 0,9 MHz, típicos da norma CAMAC. Assim, foi necessário projectar e construir uma unidade de comando CAMAC que, recorrendo a um diálogo resumido com as unidades de leitura, permite encurtar os ciclos de leitura a 330ns. A esta unidade CAMAC chamou-se FARCE ("Fast Read-out and Crate Encoder").

2. CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

Os canais binários do espectrómetro anteriormente montado e que se mantêm em NA38, são vistos pelo sistema de aquisição como ramos de um sistema de leitura rápida RMH (Receiver Memory Hybrid) [4]. RMH é um padrão de electrónica rápida de transferência de dados desenvolvido no CERN, que optimiza a leitura de câmaras proporcionais multifilares.

Numa configuração típica o sistema é organizado em árvore, de n ramos, integrando por sua vez cada ramo um número variável de cestos (Fig. 1). Cada cesto RMH tem um bus horizontal definido no painel traseiro, através do qual os módulos RMH que recebem directamente a informação dos sinais das câmaras, são lidos por uma unidade de codificação "Crate Encoder" (CE) [5], instalada no cesto. O CE é responsável por optimizar a leitura dos módulos, codificando a informação respeitante a fios tocados nas câmaras.

Ao nível dos CE´s é definido um bus vertical implementado num cabo de fios torcidos, constituindo um ramo RMH. Cada ramo é ligado à unidade raiz "System Encoder" (SE) [6], por unidades "Branch Receiver" (BR) [7], que funcionam como terminadores do ramo, através de uma unidade "Pattern Receiver" (PR) [8] responsável por operações de formatação e redução dos dados. O SE e os BR estão instalados num cesto de mecânica CAMAC (Cesto de Sistema) e comunicam entre si por um bus dedicado implementado num cabo multifilar plano. Quer o bus RMH vertical, quer o bus horizontal do "Cesto de Sistema", são"daisy-chained" e a tecnologia usada é ECL 10K. Os dados recolhidos na leitura dos ramos são passados pelo SE, através de uma memória tampão, ao processador rápido, que decide da rejeição ou aceitação do acontecimento com a consequente passagem da informação para os computadores de aquisição NORD 100/500.

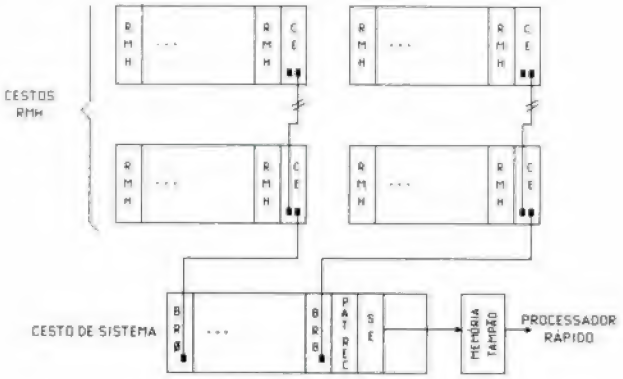


FIGURA 1 - Configuração típica do sistema de aquisição de dados em NA10

O espectrómetro NA38 impôs que aos 9 ramos anteriormente existentes no sistema de leitura RMH se acrescentasse um outro que essencialmente recebe informação analógica através de unidades CAMAC ADC [9]e eventualmente TDC [10], bem como informação digital através de unidades CAMAC "Coincidence Units" (CU) [11] e "Pattern Units" (PU) [12] (Fig. 2). A introdução destes dados CAMAC na mesma corrente de dados provenientes das câmaras de fios e contadores de cintilação é essencial já que são portadores da informação necessária ao processador de trigger de segundo nível. Deste modo, tornou-se necessário encontrar uma solução de leitura e transferência de dados para cerca de umas vinte unidades CAMAC que do ponto de vista do sistema de leitura RMH simulasse um ramo do sistema. Uma vez que sobre os dados deste ramo não devem ser efectuadas operações de formatação e redução, introduziu-se uma unidade "Bypass"[13] que inibe tais operações.

Os constrangimentos impostos são: i) o ramo deve apresentar ao bus RMH vertical uma "frente" RMH em tudo semelhante à das unidades do tipo CE; ii) a velocidade de leitura efectiva das unidades do novo ramo deve ser próxima da velocidade do bus vertical de modo a não impor tempos mortos ao sistema, o que significa, neste caso, 3 Mpalavras de 16 bits/s; iii) nenhuma unidade ou módulo CAMAC de aquisição de dados deve ser modificado, nem o bus CAMAC fisicamente alterado.

O primeiro constrangimento impõe que o sistema

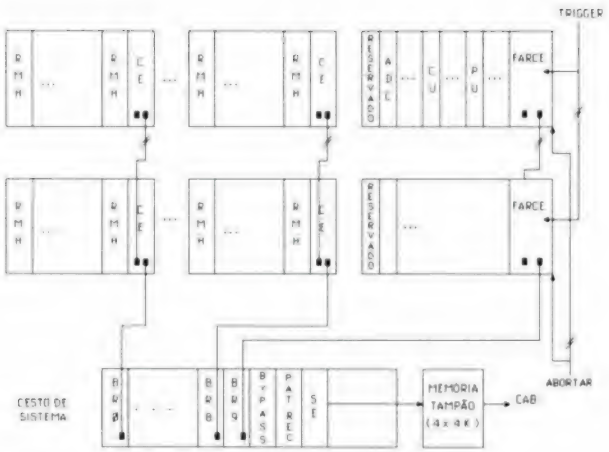


FIGURA 2 - Sistema de Aquisição de dados em NA38

de leitura a projectar apresente uma frente de interface RMH onde esteja implementado o protocolo de bus vertical, que respeite a temporização do bus, e que faça todas as translações de níveis entre TTL e ECL necessárias. Os outros dois constrangimentos comportam uma exigência aparentemente contraditória uma vez que a norma CAMAC define um único ciclo de leitura com a duração de 1,2μs por cada palavra, portanto 4 vezes mais lento que o exigido.

Uma solução possível seria a divisão da electrónica CAMAC por quatro ramos com leitura das respectivas unidades feita através de um bus vertical compatível com a norma CAMAC e multiplexagem final na base do bus, o que multiplicaria aproximadamente por 4 a velocidade efectiva de leitura no sistema. Esta solução foi rejeitada pelo número elevado de unidades dedicadas que teriam de ser introduzidas no sistema de aquisição, bem como pelo custo considerável que a sua implementação comportaria.

Foi então analisada a possibilidade de "acelerar" o ciclo CAMAC normal utilizando uma unidade de comando especial. Feita uma sequência de testes verificou-se que é possível para unidades CAMAC dos tipos ADC, CU, PU e TDC a redução do ciclo de leitura sem perda de dados, até cerca de 250 ns. Assim, optou-se pelo projecto de uma única unidade de comando de leitura (FARCE), que impusesse ao bus CAMAC um ciclo de 330 ns, e que fizesse o interfaciamento com o bus RMH vertical para a transferência de dados.

3. UNIDADE FARCE

3.1 ARQUITECTURA

A unidade FARCE compõe-se de três blocos: CONTROLE, FIFO e INTERFACE RMH (Fig.3).

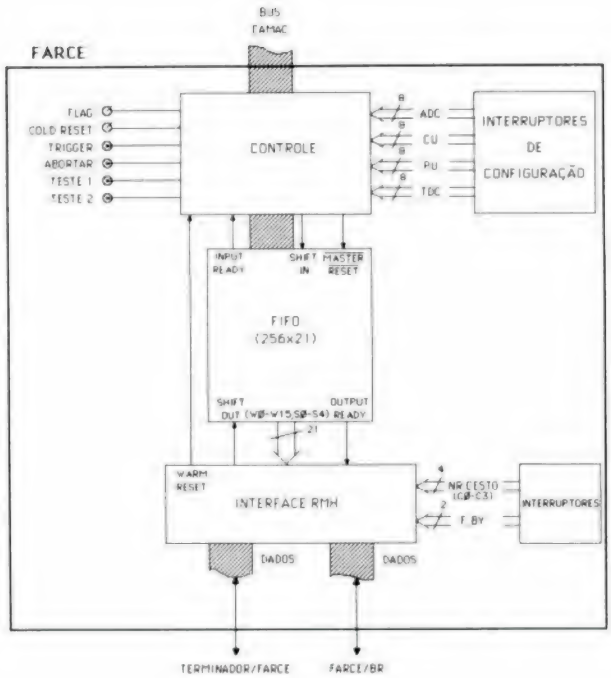


FIGURA 3 - Módulo FARCE

O bloco de CONTOLE basicamente comanda a transferência dos dados contidos nas unidades de aquisição CAMAC para uma memória FIFO, através das linhas de dados do bus CAMAC. Um conjunto de sinais de entrada no bloco são utilizados para inicialização, para estabelecimento de valores de teste e para definição de opções durante a execução do programa de controle contido em PROM's.

A FIFO tem uma capacidade de 256 palavras de 21 bits. Os 16 bits menos significativos da palavra correspondem ao valor do dado e os 5 bits de maior peso identificam a unidade CAMAC de onde provém o dado. A FIFO é rápida funcionando tipicamente até 10 MHz.

O bloco de INTERFACE RMH consiste de lógica que simula o interface de comunicação de um CE com o bus vertical para o que deve formatar a palavra a transmitir segundo a norma RMH, que impõe a transmissão do número de cesto e das flags F e BY. O bus vertical pode ser "daisy-chained" com outras unidades CE ou FARCE.

A unidade FARCE é implementada em duas placas com dimensões CAMAC, comunicando entre si por um cabo multifilar plano. Uma das placas contém o bloco de controle e a outra contém a FIFO e o interface RMH.

3.2 PROGRAMA DE CONTROLE E HARDWARE

3.2.1 PLACA DE CONTROLE

O programa de controle é representado pelo fluxograma da Fig. 4. A execução do programa

começa após a ligação da alimentação ou a ocorrência de um "cold-reset". A sequência de inicialização, representada na Fig. 5. consiste na emissão de uma função CAMAC F(24) para todas as unidades, inibindo deste modo os pedidos LAM, na activação da linha "master reset" da FIFO e na emissão da função F(9) e comando C para todas as unidades, limpando os respectivos registos internos. Estas funções são transmitidas ("broadcast") para todas as unidades no cesto por se ter verificado que o bus CAMAC suporta este modo de transmissão apesar de não estar definido na norma ESONE. Deste modo, estas funções são executadas pelo FARCE em 2μs, contra os 48μs que seriam necessários em modo de transmissão individual unidade a unidade.

Após a ocorrência do trigger proveniente do primeiro nível de selecção de acontecimentos, é escrita uma flag na FIFO indicando o ramo CAMAC em que se está a trabalhar, caso isso seja pedido no interruptor FLAG.

Os eventuais pedidos de teste provenientes do sistema NORD, são satisfeitos pela execução das sequências de teste 1 e 2, representadas nas Figuras 6 e 7. TESTE 1 faz o teste do pedestal dos ADC's (F(25)), enquanto que o TESTE 2 permite o teste da linearidade dos ADC's (F(25).I). A espera de 2μs em ambas as sequências de teste corresponde ao tempo de estabilização dos ADC's.

A sequência de leitura de dados é precedida de uma espera de 60μs, que é o tempo máximo de conversão dos ADC's (1024 passos a 20MHz). A leitura é feita sequencialmente para os quatro tipos de unidades, conforme mostrado na Fig. 8. Para cada unidade é executado um ciclo de leitura para todos os registos i (N.F(0).A(i)), seguido de uma escrita na FIFO, por actuação da linha SHIFT IN. Não é necessário implementar o protocolo "handshake" com a linha INPUT READY da FIFO, em virtude das temporizações usadas e o volume de dados não o justificar.

A todas as funções lançadas no bus CAMAC, à excepção de F(24), F(25) e F(9) é imposto um ciclo reduzido de 330 ns contra os habituais 1,2μs e não é usada a linha de "strobe"S2, ganhando-se nas sequências de leitura um factor de aproximadamente 4. O número de unidades de cada tipo é definido nos interruptores de configuração colocados na placa de controle. O valor destes interruptores é comparado com a variável de contagem interna N, para determinar quando o ciclo de leitura de um dado tipo de unidades finaliza. O programa termina a escrita na FIFO com o endereço da primeira unidade que eventualmente, por avaria ou ausência não tenha respondido (endereço de controle).

Após a ocorrência de um "warm reset", proveniente do interface RMH, os registos de entrada no FARCE, que guardam os pedidos pendentes são limpos e o programa de controle reinicia-se. O programa pode ser abortado em qualquer momento pela ocorrência do sinal ABORTAR, com origem no processador CAB.

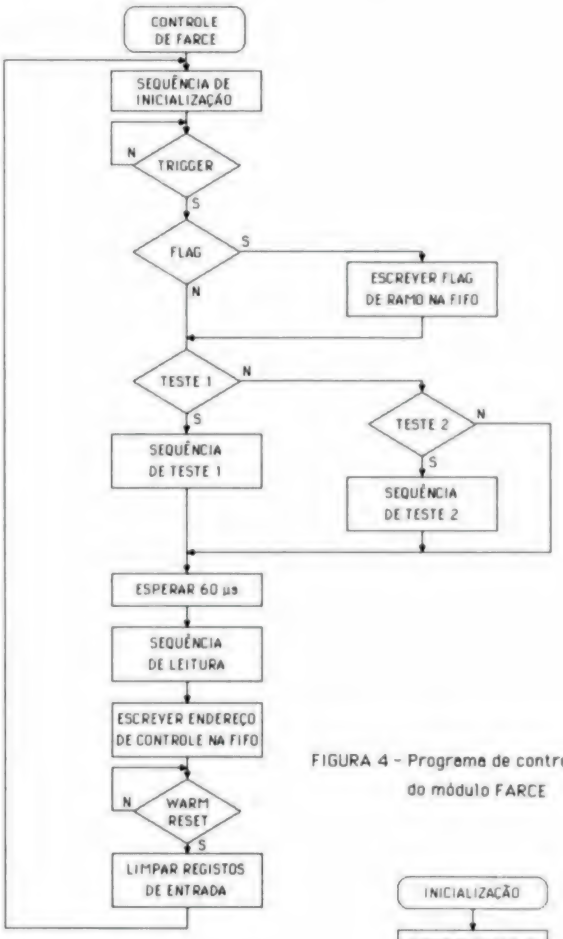


FIGURA 4 - Programa de controle do módulo FARCE

FIGURA 5 - Sequência de INICIALIZAÇÃO

FIGURA 6 - Sequência de TESTE 1

FIGURA 7 - Sequência de TESTE 2

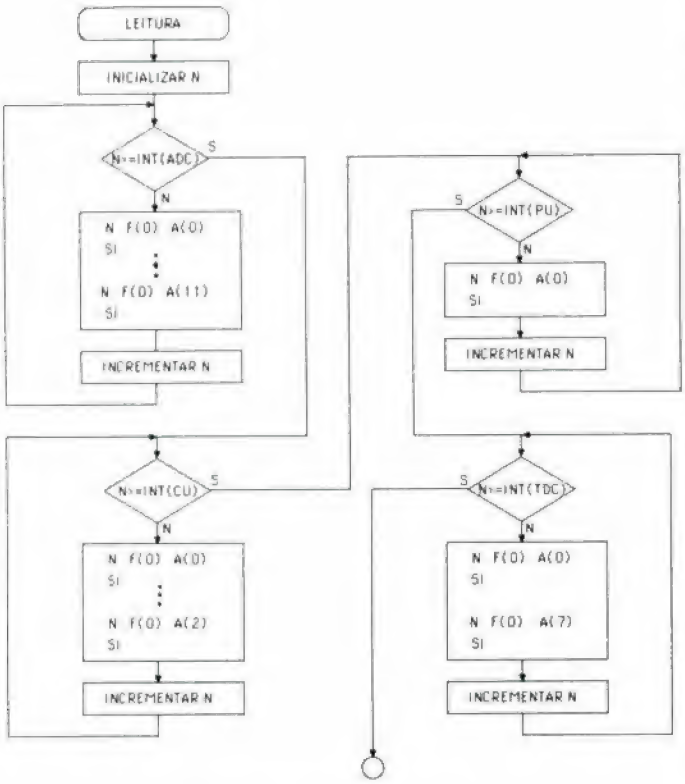


FIGURA 8 - Sequência de LEITURA

O hardware da placa de controle está representado ao nível de blocos, na Fig. 9. O rápido tempo de resposta exigido à unidade FARCE impõe que a estrutura de controle seja implementada com base numa máquina de estados microprogramada, usando tecnologia bipolar. Foram utilizados na generalidade circuitos TTL, tendo as PROM's um tempo de acesso médio de 60ns.

A estrutura de controle tem um núcleo constituído pelas PROM's, Multiplexer e Contador de Endereços, que implementam a máquina de estados. As PROM's contêm o microprograma de controle organizado horizontalmente. O contador de endereços é incrementado ao ritmo de relógio (3MHZ), permitindo que as microinstruções sejam lidas sequencialmente das PROM's. Em situações de salto no controle, a entrada de "Parallel-Enable" fica activa e o endereço de salto proveniente da PROM é carregado no contador (D0-D7). A escolha da condição a testar para uma eventual actuação da entrada "Parallel-Enable" é feita pelo Multiplexer. Por razões de ordem prática o microprograma de controle está organizado em duas páginas, que diferem unicamente pela escrita da flag de ramo na FIFO. A selecção da página é feita na entrada A8 das PROM's.

A variável de contagem N é implementada por um contador módulo 32. As saídas deste contador entram num bloco comparador juntamente com os interruptores de configuração, podendo deste modo serem gerados os sinais ADC LAST, CU LAST, PU LAST e TDC LAST que indicam quando a igualdade foi atingida. Por outro lado, as mesmas saídas do contador são descodificadas de modo a colocar activa uma linha N no bus CAMAC.

Quando se pretende activar todas as estações num cesto CAMAC (modo "broadcast"), o microprograma activa o sinal SP que por sua vez activa todos os N. Os restantes sinais que devem ser actuados no bus CAMAC quando da emissão de uma função ou comando (C, S2, I, F, A), bem como os sinais para a FIFO (SI, MR) são gerados também pelo microprograma. O sinal SI é encurtado a 50 ns para não ultrapassar as fronteiras de validade dos restantes sinais presentes no bus CAMAC.

Um conjunto de sinais, dedicados à configuração utilizada em NA38, são também gerados na estrutura de controle e transmitidos para a outra placa de FARCE. Esses sinais respeitam ao endereço da unidade lida (D16-D20), ao endereço da primeira unidade que eventualmente não tenha respondido, i.e., X activo (palavra de controle em D0-D4), ao número de identificação do ramo CAMAC (D0-D4) e a um bit MASCARA colocado sempre a 1, para identificar os dados lidos neste ramo (D15).

3.2.2 PLACA FIFO E INTERFACE RMH

O diagrama de blocos desta placa está desenhado na Fig. 10. A FIFO rápida com uma capacidade de 256×21 bits é constituida com circuitos 67401(64×4) e 67402 (64×5) da Monolithic Memories.

Os dados provenientes da placa de controle são encaminhados para a palavra da FIFO através do bloco "lógica de mistura". Os sinais IR e SI efectuam o "handshake" com a placa de controle, embora como já foi indicado, o sinal IR não seja usado nesta implementação.

A ligação da FIFO na interface RMH é feita nas linhas de dados, através de conversores TTL/ECL seguidos de registos e através de lógica nas linhas de controle de saída da FIFO (OR, SO). O protocolo RMH para o bus vertical está implementado no interface RMH de acordo com o fluxograma auxiliar representado na Fig.11.

4. CONCLUSÕES

A unidade FARCE foi implementada com lógica TTL e ECL num módulo de duas cartas CAMAC contendo cerca de 150 circuitos integrados. A elevada dissipação deste módulo impõe a ocupação de três

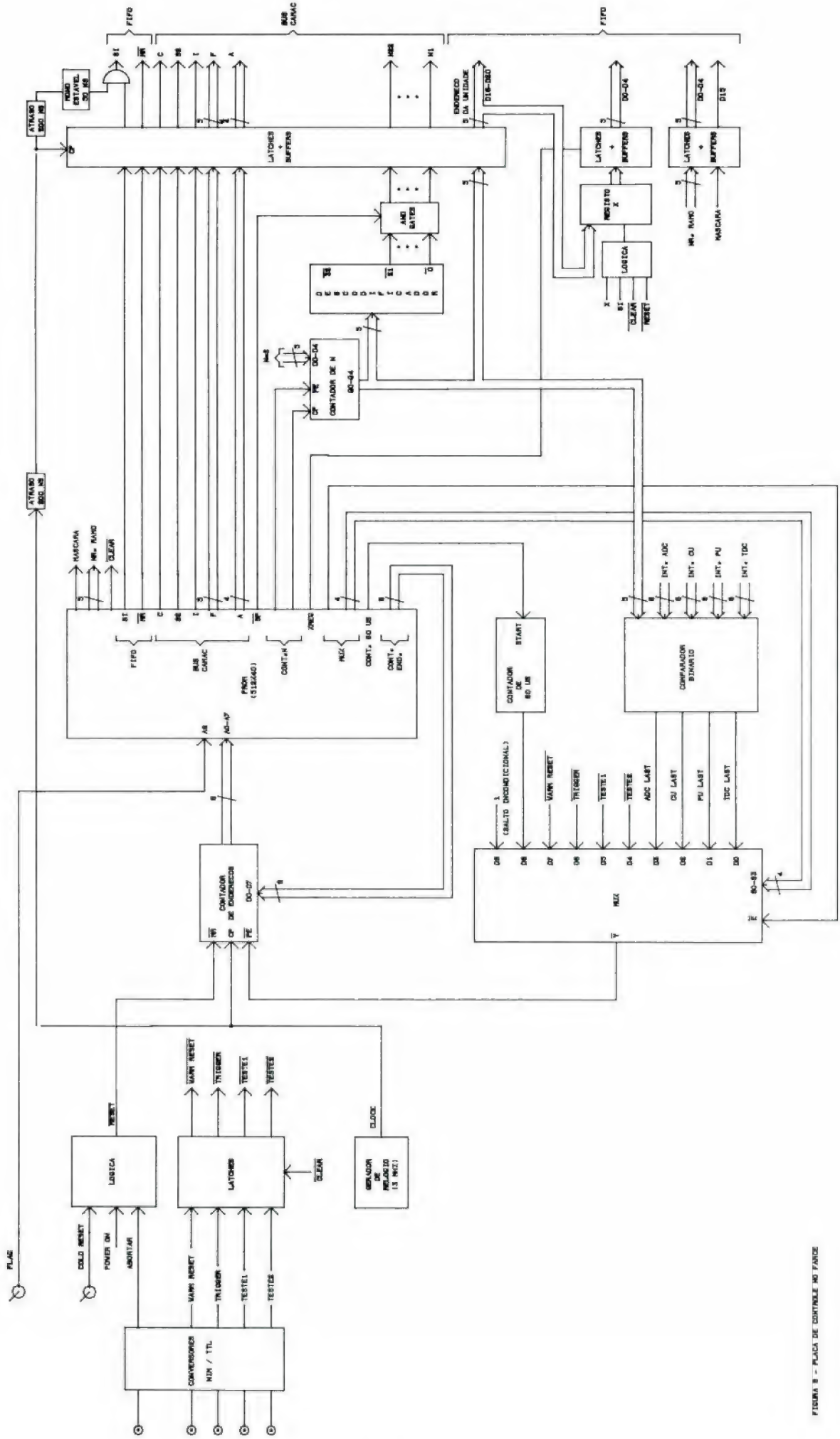


FIGURA 8 - PLACA DE CONTROLE NO FARDO

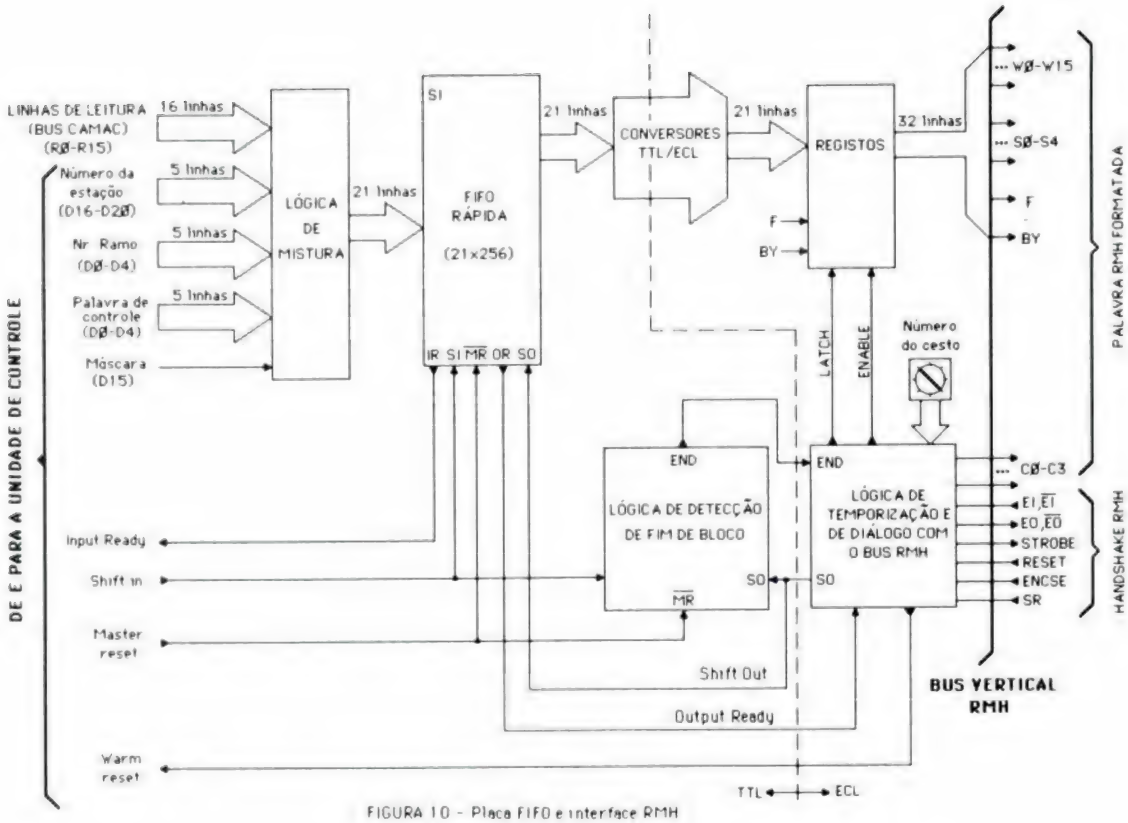


FIGURA 10 - Placa FIFO e interface RMH

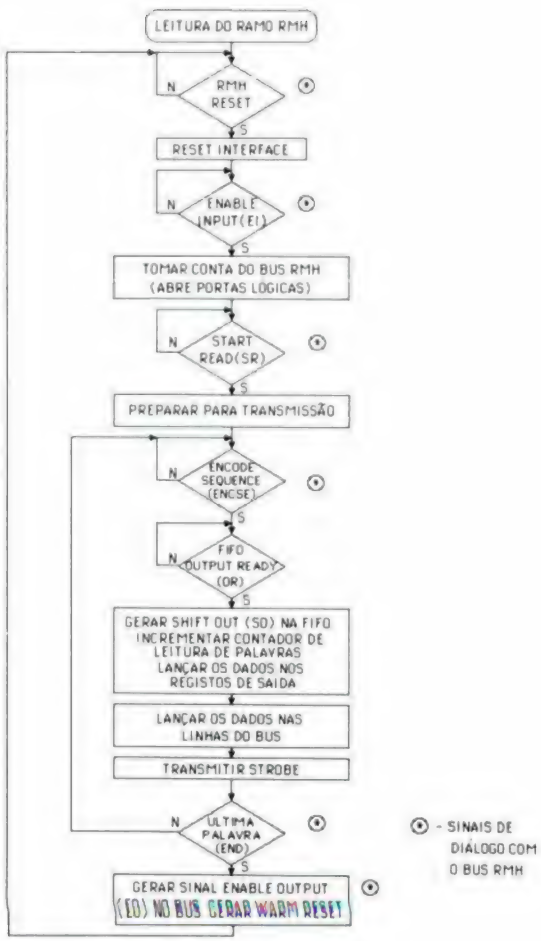
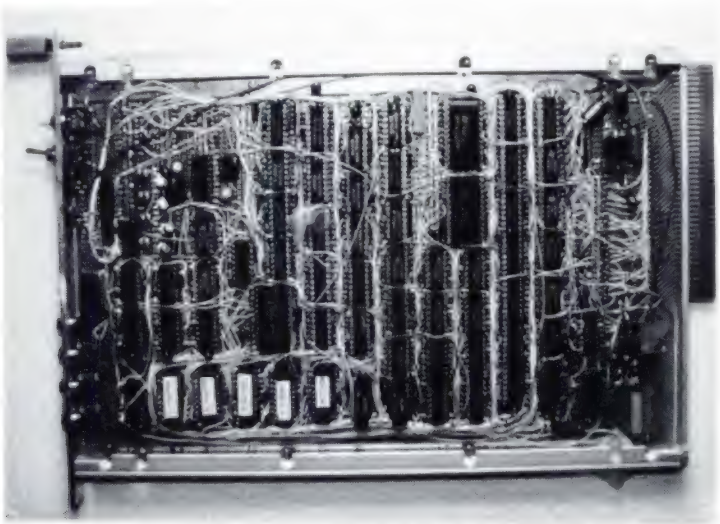


FIGURA 11 - Leitura do Ramo RMH



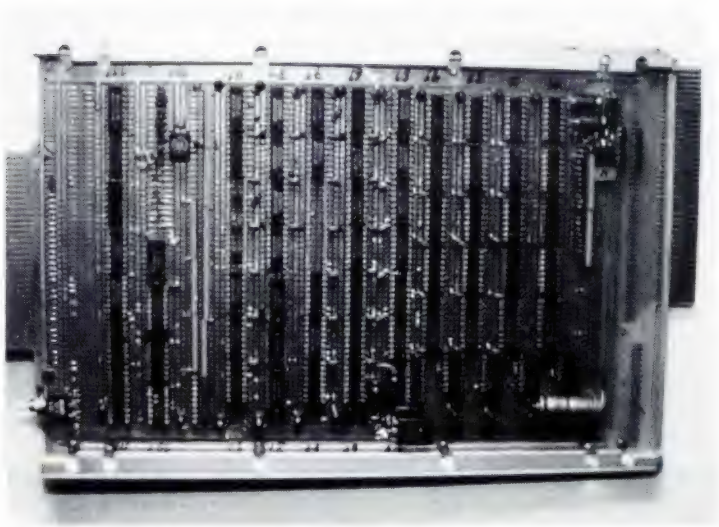


FIGURA 12 a) Placa de Controle
FIGURA 12 b) Placa FIFO e interface RMH

estações consecutivas no cesto CAMAC. A fotografia do módulo é mostrada na Fig. 12.

A unidade está instalada e em funcionamento real desde Julho de 1986 tendo até ao momento em que este artigo é redigido (Dezembro de 1986) participado em 4 "runs", com a duração tipica de 300 horas consecutivas por "run". A taxa de erro final é inferior a 0.1% do total dos acontecimentos seleccionados pelo trigger, sendo no entanto a maior componente desta taxa de erro de atribuir ao computador de aquisição por gestão deficiente do acesso directo à memória.

A experiência destes "runs" demonstrou constituir este módulo a solução adequada à configuração de aquisição do espectrómetro NA38, tendo-se revelado também particularmente úteis as funções de teste incluídas na unidade que, sendo exploradas pelos programas de aquisição em linha, permitem a verificação em tempo real do comportamento das unidades presentes no ramo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Microprocessadores do International Institute for Theoretical Physics (Trieste, Itália), em cujas instalações foram realizados os testes de leitura rápida CAMAC e montado e testado o primeiro protótipo do FARCE, todas as facilidades concedidas. Agradecem igualmente ao Instituto Nacional de Investigação Científica a sua participação no financiamento do projecto.

REFERÊNCIAS

[1] L. Anderson et al., NIM 223,26 (1984)

[2] CAMAC Booster (480X), Le Croy Corporation

[3] CAMAC, CEC (ESONE Committee) Report EUR 8500EN

[4]H. Verweij, RMH TYPE 4011, CERN-EP

[5]H. Wendler, CRATE ENCODER, TYPE 7236, CERN-EP

[6]H. Wendler, SYSTEM ENCODER, TYPE 158, CERN-EP

[7]H. Wendler, BRANCH RECEIVER, TYPES 178 And 178A, CERN-EP

[8]H. Wendler, PATTERN RECEIVER, TYPE 324, CERN-EP

[9] CAMAC 12-Channel A-to-D Converter (2249A), Le Croy Corporation

[10] CAMAC Octal Time-to-digital converter (2228A), Le Croy Corporation

[11]CAMAC 48-Channel Coincidence Register (4448), Le Croy Corporation

[12]CAMAC 16 Input Pattern Unit (16P2047), SEN ELECTRONIQUE

[13]H. Wendler, BYPASS UNIT, TYPE 323, CERN EP

Formation of diffusion coatings on iron and steel
Part II: Theoretical considerations

C.A.C. Sequeira, A.M.G. Pacheco and C.M.G.S. Nunes

Laboratório de Electroquímica, Instituto Superior Técnico, Lisboa

Abstract

This paper is primarily concerned with the principles that control the reactions occurring during the formation of metallic diffusion coatings for the protection of iron and steel. Thermodynamic principles are used for examining the reaction mechanisms of coating formation, and the composition and structure of coatings formed. The principles of diffusion are outlined and a description of the experimental determination of diffusivities is given together with some typical results. The mechanistic aspects of the phenomenon are discussed with particular reference to its occurrence in metals. Solutions of the equation of diffusion are analysed with respect to the kinetic aspects of the formation of the diffusion coatings which are also often a function of composition and structure.

1. INTRODUCTION

In order to evaluate diffusion coatings it is necessary to consider the principles that control the reactions occurring during their formation and, the composition and structure of the alloy-layers thus formed. Although solutions of the diffusion equations can be applied to the rate of formation of diffusion coatings (and also to their performance in high-temperature environments) thermodynamic equilibria often control the overall reaction kinetics. In this work, basic considerations of thermodynamic and kinetics are outlined with respect to the reactions occurring during the formation of diffusion coatings on iron and steel.

Original recebido para publicação em 06.05.86

2. COMPOSITION AND STRUCTURE OF THE DIFFUSION ZONE

During the formation of a diffusion coating the coating metal interpenetrates the substrate, and the thickness of the zone is proportional to the time and temperature of treatment. New phases or solid solutions are subsequently formed in the diffusion zone and one of the most important aspects of diffusion coatings is the factor determining the nature of the coatings that can be formed in this manner.

There is no quantitative theory relating the structure of iron alloys but it is possible to visualize qualitatively how they are affected by different factors. The size-factor is the most important of these but it is essentially a negative principle. An unfavourable value ($> \pm 15$ per cent of the atomic diameter of iron i.e. 2.11-2.85 kX) generally implies that the primary or therminal substitutional solutions do not exceed a few atomic per cent. A

Original recebido para publicação em 06.05.86

favourable size-factor alone is not sufficient to permit the formation of a wide range of solution. An account of the formation of intermediate phases with respect to the size-factor, the electrochemical-factor and grou-number effects can be found in metalurgical text-books (1). The equilibrium diagrams of many alloy systems are available (2) and from these the feasibility of formation, and the composition of diffusion coatings can be estimated. Both Gorbunov (3) and Rhines (4) have listed various systems that have been investigated in this respect. Neither are entirely complete and both contain anomalies e.g. Rhines states that 'intermediate layers' in thin coatings (hot-dipped) are doubtul, and that it is probable that at least one intermediate phase is present in cadmium coatings; according to Gorbunov (3), antimony, tin and zirconium do not form diffusion coatings on steel substrates. Table 1 in Part I of this series (5) summarizes the metallic elements that are known to form coatings by diffusion on steel and Table 2 lists those that are insoluble and whence diffusion is not possible. All the elements noted in Table 3 can probably participate in diffusion-alloying to a small extent, gallium and germanium to a significant extent.

The composition of the diffusion zone will depend on the binary equilibrium diagram and under equilibrium conditions all such systems conform to the phase rule

$$T = N - \Psi + 2 \qquad (1)$$

where N is the number of components,
Ψ is the number of phases,
and T the degrees of freedom.

The layers formed between two metals are thus restricted to the single-phase regions in the diagram, at the process temperature and pressure, and are present in the same order of their occurrence e.g. Table 1 and Figs. 1-3. This statement appears to be applicable to solid-solid, solid-liquid or solid-gas methods of coating. In the hot-dip process the appearance of two-phase regions is not anomalous for it results from the freezing of the liquid layer wich is made up of a series of compositions lying between the liquidus system and the pure metal (6).

The addition of a third element to the system

TABLE 1

Compounds formed in the alloy-layer of diffusion coatings of aluminium, chromium and zinc on iron

Coating Metal	Phase	Composition range (wt. % iron)	Structure	Remarks
Aluminium	α-solid solution	65.2 - 100	Body-centred cubic	Formation of ordered super-lattice (FeAl and Fe_3Al) at < 570° in α - solid solution. Formation of γ-phase restricted by 1% Al.
	ξ-zeta $FeAl_2$	50.8 - 52.8	Monoclinic	
	η-eta Fe_2Al_5	44.2 - 47.0	Monoclinic	
	Θ-theta $FeAl_3$	40.6 - 42.0	Monoclinic	
	Fe in Al	< 0.05	Face-centred cubic	
Zinc	α-solid solution	80 - 100	Body-centred cubic	The zeta phase is unstable at temperatures > 500°C.
	Γ-gamma Fe_3Zn_{10}	20.5 - 28	Body-centred cubic	
	δ-delta $FeZn_7$	7 - 11.4	Hex. bipyrimidal	
	ξ-zeta $FeZn_{13}$	6 - 6.2	Monoclinic	
	η-eta	< 0.003	Hex. close-packed	
Chromium	o- 100% solid solution of Fe-Cr. $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ transition at 7-12%Cr at 850° - 1390°C. σ- sigma phase at 42-48%Cr and < 820°C very slow but accelerated by cold work. α- body-centred cubic; γ - face-centred cubic; σ - tetragonal.			

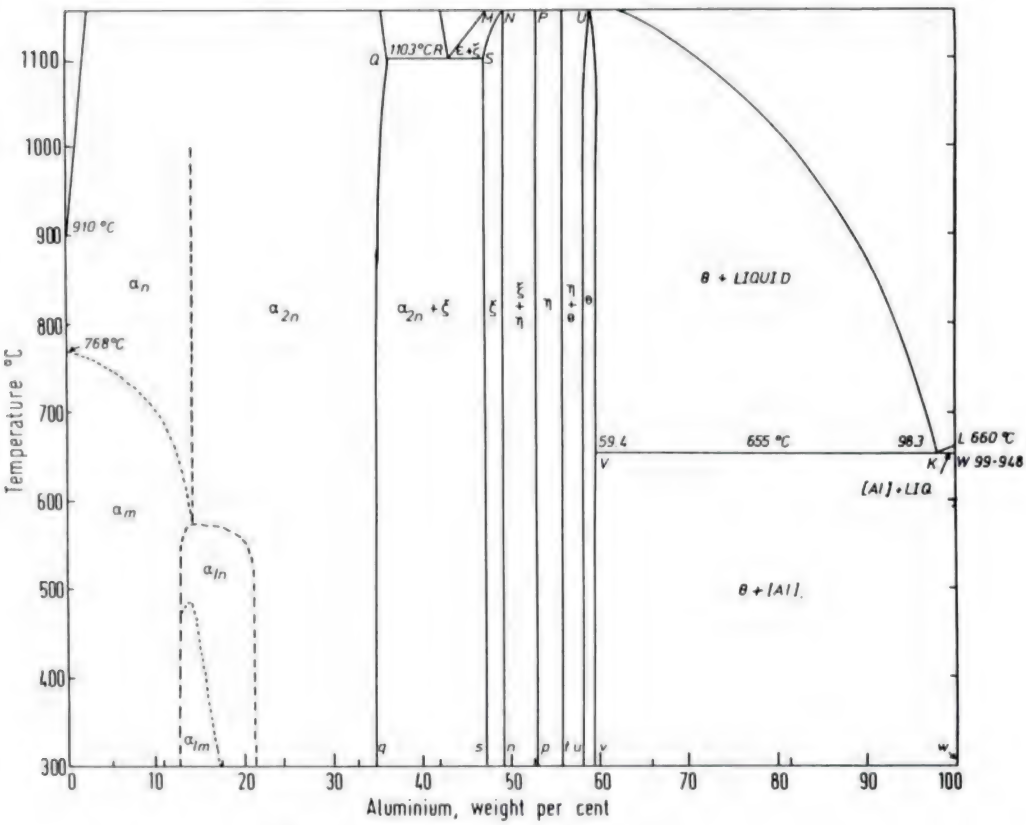


Fig.1 Iron-aluminium system (113)

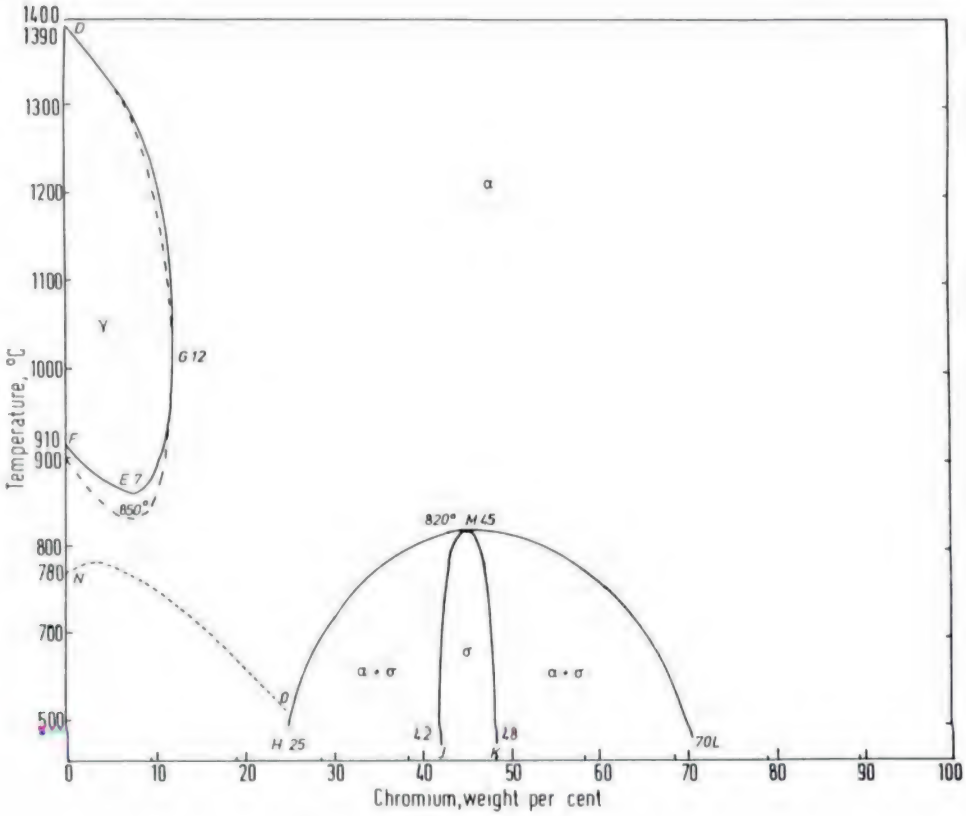


Fig. 2 Iron-chromium system (113)

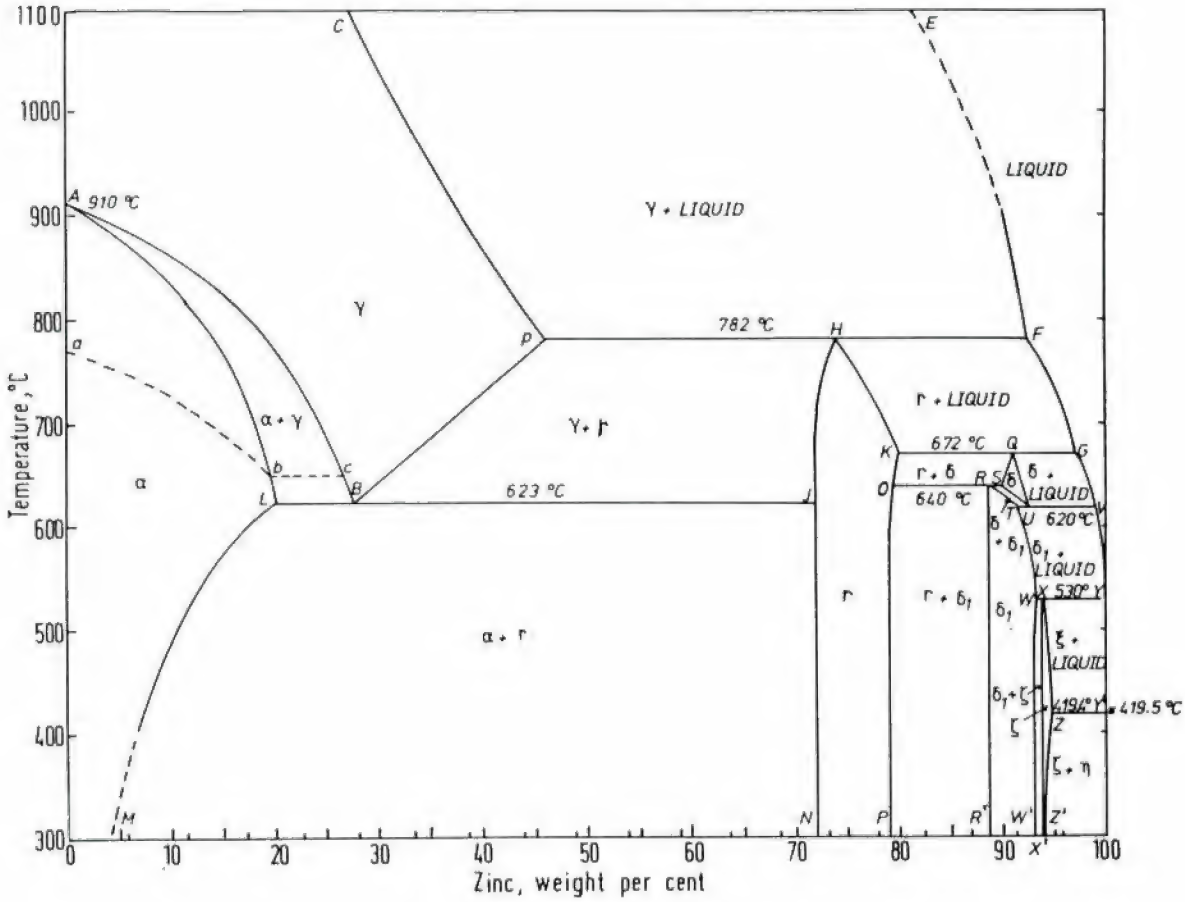


Fig. 3 Iron-zinc system (113)

allows the formation of two-phase layers in the diffusion zone (7). However the phases formed can no longer be predicted by joining the terminal compositions on the ternary section with a straight line and seeing wich phases are crossed, as the path can bend in several directions, presumably being dependent, to some extent, on the relative rates of diffusion of the three components. A further difficulty is the requirement of an isothermal section of the thernary phase diagram at the required temperature. Quaternary systems are even more complex. In most instances the alloying elements present in the steel, or added to the coating metal, in small amounts do not produce any thernary type of behaviour although the reaction kinetics may differ. The addition of aluminium to the hot-dip galvanizing bath is a well-known case where ternary behaviour is observed (8). Other examples may be cited where ternary composite coatings have produced to obtain the properties of a specific constituent, e.g. Cr-Al-Ni (9) and Cr-Al-Si (10), Al-Ni (with Co, Cr or Mn) (11, 12) and Cr-siliconized (13) coatings are recommended for resistence to high-temperatures; Cr-Ni coatings have been applied for corrosion resistance (14); Cr-N or Cr-C for wear resistance (15-17).

A layer formed by diffusion is often characterized by its columnar structure with the long axis parallel to the direction of growth (e.g. normal to the surface) although recrystallization and grain growth often accompany diffusion. In contrast the layer of relatively pure metal, often at the surface of diffusion coatings formed, for example, by hot-dipping or cladding, will be cast or wrought, respectively. Preferential diffusion along grain boundaries and anisotropic diffusion may be observed when the temperature of diffusion and melting are widely separated. These effects are usually of insignificant magnitude in the commercial process. Very slight grain-boundary penetration was observed by Allen and Mackowiack (18) studying the iron-zinc system. The formation of Fe_2Al_5 is remarkably directional in nature. The structure was found (19) to have a particularly high proportion of vacant lattice sites along the c-axis; this not only explains the directionality of diffusion but also the high rate and hence the preponderance of this phase. Silicon additions tend to fill the vacant sites thereby inhibiting the formation of Fe_2Al_5 and allowing both $FeAl_2$ and $FeAl_3$ to be formed. Von Heumann and Dittrich (20) found also that if the diffusion process

was interrupted before completion a void could develop at the aluminium-alloy layer interface (i.e. caused by rapid diffusion); this may be the reason why precise heat-treatment is required for these coatings prior to high-temperature service.

The relative tickness of the various layers in the diffusion zone is not generally governed by the thermodynamic aspects but depends on the rate of diffusion in each phase and also on the ease of nucleation or transformation at each phase boundary. The rate of diffusion, in most cases, increases in an alloy series with decreasing melting point and is also higher for those phases of wide composition limits. Elemental additions can influence the formation of the coating by altering the rate of diffusion, altering the structure or modifying the surface reactions.

Thus in the case of chromizing, sulfur and phosphorus can volatilize as hydrides wich have a poisoning effect on the cromizing media. Most other elements influence the rate of diffusion, and the nature of the coating, by virtue of their effect on the stability of the metallic phases present. Manganese, cobalt and nickel stabilize the γ-phase and thus increase the amount of chromium that is required to produce the α-phase at the surface. These coatings tend to be thin although with a high average chromium content. Ferrite formers (e.g. Cr, Si, Al, V, Mo, W etc.) have the opposite effect.

In hot-dip galvanizing the evidence suggests that those elements wich cause an increase in reaction rate do so by altering the morphology of the alloy-layer or the reaction at the phase boundaries rather than by altering the rate of diffusion in the phases (21).

3 REACTIONS OCCURRING DURING THE APPLICATION OF DIFFUSION COATINGS

The use of gaseous metallic halides for the production of metallic coatings involves further thermodynamic considerations. In addition to direct cementation, three types of surface reaction, resulting in metal deposition, can occur (22):

a) interchange reaction

$$MX_2 + Fe \rightleftharpoons M + FeX_2$$

b) Reduction reaction

$$MX_2 + H_2 \rightleftharpoons M + 2HX$$

c)Thermal dissociation

$$MX_2 \rightleftharpoons M + X_2$$

The interchange reaction is dependent on the relative vapour pressure of Fe and MX_2 and will thus decrease as the reaction proceeds, due to the decreasing iron activity. The reaction, because of the similar parameters of the elements iron and chromium will result in negligible dimensional or weight changes during chromizing. This lends itself as a convenient means for experimental verification of the mechanism (23).

Both reduction and dissociation reactions are by deposition and can result in a 100 per cent concentration of the coating metal at the surface with a consequent dimensional and weight increase. In chromizing however the experimental results suggest that the iron surface is catalytic and these reactions also diminish with time. Furthermore reduction requires an excess of H_2 and a low vapour pressure of HX.

All the above will be facilitated by the highest possible concentration (vapour pressure) of MX_2 and the adequate removal of reaction products. Ellingham was the first to present thermodynamic data for oxides in a graphical form (24) showing the relationship between the standard free energy of formation and temperature. This procedure can be used for all metallic compounds (where the data is available) including halides, the advantage of such a representation being that relative stabilities at various temperatures can be seen conveniently. It is thus possible to predict the thermodynamic tendency of a reaction e.g. the ΔG^0 values of $CrCl_2$ and CrF_2 are large and negative (at 900°-1100°C); it is therefore unlikely that thermal dissociation plays any part in chromizing with these media. On the other hand chromous iodide readily dissociates at these temperatures. In this respect it may be possible to accelerate the dissociation reaction by high-frequency heating or glow discharge (25). The former has been found to increase the rate of formation but apparently by raising the substrate temperature (26). Similarly if iron is catalytic in these reactions it may be possible to find gaseous catalysts although nucleation in the gas phase would have to be overcome if coarse coatings were to be avoided.

The rate constants of the interchange K^I and reduction K^R may be expressed as

$$K^I = \frac{K^{-i}}{K} \qquad (2)$$

where

$$K^i = \frac{(P_{FeX_2})}{(a_{Fe})(P_{X_2})} \qquad (3)$$

and

$$K = \frac{(P_{MX_2})}{(a_M)(P_{X_2})} \quad (4)$$

$$K^R = \frac{K^r}{K} \quad (5)$$

where

$$K^{-r} = \frac{(P_{HX})^2}{(P_{H_2})(P_{X_2})} \quad (6)$$

Alternatively they may be expressed in the following manner

$\log K^I = \log K^i - \log K\}$ (7)

$\log K^R = \log K^r - \log K\}$ (8)

and for a difference of one unit (-1),K^I or K^R is then equal to 0.1.

Assuming that the activity of M and Fe are the same, this implies that, at equilibrium, approximately 10 per cent of the vapour is converted to metal. Similarly -2 units is equivalent to 1 per cent conversion.

Wagner and Stein (27) studied the interchange reaction

$CrCl_2 + Fe \rightleftharpoons FeCl_2 + Cr$

and determined that K^I is approximately 1:

$$\frac{(P_{CrCl_2})(a_{Fe})}{(a_{Cr})(P_{FeCl_2})} = K^I \simeq 1 \quad (9)$$

Hoar and Croom (28) made more general study of chlorides to investigate the reaction mechanisms involved in chromizing, and siliconizing, of iron, nickel, molybdenum and cooper substrates (29) and their conclusions have been verified by subsequent investigation. The chromium-cryolite process has been studied by Menzies and Mortimer (26) where both a cementation and interchange reaction were operative.

It can now be seen that te rate of coating formation is controlled by two factors:

a) The coating-metal flux at the surface of the metal to be coated which in turn is dependent on
   i) the supply rate of MX_2
   ii) the activation energy for the interchange, reduction or dissociation reactions
   iii) The particle size, intimacy of contact, vapour pressure, composition of the reaction powder etc. if cementation is also operative,

andb) The interdiffusion rate of M and Fe; this also is dependent on the factors discussed above.

Even where diffusion is the rate-determining reaction thermodynamic equilibria can dictate the overall rate by controlling the surface concentration of metal and therefore the concentration gradient in the coating. This is a complex situation particularly where the substrate metal has a catalytic effect on the deposition reactions.

4 THE LAWS OF DIFFUSION

Diffusion occurs in all states of matter; it is therefore important in electrode processes, chemical reactions, physical mixing etc. The solide-state phenomenon is particularly important in metallurgy because many processes for improving metals and alloys by thermal treatment depend on it. In such processes as electrodeposition and oxide growth it also plays a dominant role. Diffusion has also been the subject of many reviews and books (30-40).

Diffusion is a process of very high theoretical and practical importance in the context of diffusion coatings. Therefore, it seems appropriate to pay some attention to the fundamental laws of diffusion and some basic aspects of diffusion in metals, before moving into the kinetic aspects of diffusion coatings. The former aspect is considered below; in the next section, diffusion in metals will be treated on a broader basis. The paper will be completed with the presentation of selected aspects of the kinetics of diffusion coatings.

The diffusion flow (flux or current) of a substance in a mixture with other substances is defined as the amount of this substance passing perpendicularly through a reference surface of unit area during unit time. Fick's (41) first law of diffusion may be stated, using vector notation, in the form

$$J = -D \text{ grad } c \quad (10)$$

where J is the diffusion flow, D is the coefficient of diffusion (dimensions of L^2T^{-1}) for the substance under consideration, and grad c is the concentration gradient along the diffusion axis.

Here, it is assumed that the concentration is uniform within any plane parallel to the reference plane. The further assumption, usually implied by

[10], that D is constant for a given medium, temperature and pressure, is not necessary, and is usually only approximately true. The relation [10] states that the vector J is in the opposite direction, and proportional, to the concentration gradient.

In most solid-state systems it is more convenient to investigate diffusion by determining the change of concentration with time (dc/dt). Fick's second law, derived from [10], states that

$$\frac{dc}{dt} = D\, div\, grad\, c \tag{11}$$

These terms, in vector notation, are independent of any coordinate system. When the concentration varies along only one direction, for instance the x-axis, [10] and [11] can be written

$$J = -D\frac{dc}{dx} \tag{12}$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx}\left| D\frac{dc}{dx} \right| \tag{13}$$

Furthermore, if D is assumed to be constant, that is independent of concentration or position in the sample, then

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2} \tag{14}$$

Since diffusion is a vectorial property more than one different coefficient ('diffusivity') is required in anisotropic media or when diffusion is not unidirectional. Equations may still be written for diffusion along principal axis in the form of [12], [13] and [14] for example

$$J_x = -D_x\left(\frac{dc}{dx}\right) \tag{15}$$

$$J_y = -D_y\left(\frac{dc}{dy}\right) \tag{16}$$

$$J_z = -D_z\left(\frac{dc}{dz}\right) \tag{17}$$

D_y, D_x and D_z are called the principal coefficients of diffusion. In general grad c and J are not in the same direction. However, a diffusivity for this direction may be defined as the ratio of the component of J along the direction cosines of grad c divided by grad c. A complete description of anisotropic diffusion can then be obtained in terms of three principal diffusivities. In uniaxial crystals (trigonal, tetragonal, hexagonal) the diffusivities are usually taken parallel to the high symmetry c-axis and designated $D_{//}$ (or D_c), or normal to the c-axis and termed $D_\perp$ (or D_a as is parallel to the a-axis). In terms of the three principal diffusion coefficients if Dz is taken as the unique axis, that is $D_{//}$, thus $D_x = D_y = D_\perp$. The diffusivity D_θ in a direction at an angle θ from the c-axis is then given by

$$D_\theta = sin^2\theta D_\perp + cos^2\theta D_{//} \tag{18}$$

These equations can be solved (38) explicitly for certain conditions; some of these solutions are discussed later.

5 DIFFUSION IN METALS

The earliest experimental observations on diffusion in solid metals are due to Faraday; later Spring (42, 43) made similar observations. Roberts-Austen (44) carried out the first quantitative measurements on diffusion in metals; the modern research stars with the work of Groh and Hevesy (45), Runge (46), Fränkel and Hauben (47) and Weiss et al (48).

Diffusion, like all other spontaneous processes, only takes place if it is accompanied by a decrease in the free energy of the system. The phenomenon also implies that atoms are to some extent mobile within the crystal and not confined permanently to individual lattice sites. Each atom is in a continual vibracional state; as a result of this, various types of site-change can occur. The different kinds of defect existing in the metal also affect these site-changes. The stable state of a crystal at the absolute zero of temperature is that of perfect order (a corollary of the third law of thermodynamics); the entropy of such a material is zero. As the temperature is raised there is an increasing probability of defect formation. These equilibrium defects are in the form of vacancies and, or, interstitialcies.

In Schottky defects the expelled atom passes to the surface of the metal or to dislocations or grain boundaries (i.e. areas of high free energy). Thermal vibration may also initiate a Frenkel vacancy where the atom is expelled into an interstitial position. However, the number of interstitialcies and vacancies in metals are independent. A further kind of imperfection is thought to be formed in body-centered cubic structures; it is called a crowdion,

which is due to an additional atom being forced into a close-packed <111> row of atoms.

If ΔG_v is the free energy associated with one vacancy then the equilibrium concentration of vacancies n in a crystal containing N atoms is

$$n = N\,exp\left(\frac{-\Delta G_v}{RT}\right) \tag{19}$$

In close-packed structures, for example face-centered cubic austenite, the formation of a vacancy can be envisaged as a defenite process in which an empty hole is left in an otherwise not greatly disturbed lattice. This concept, as pointed out by Lomer (49) is much more doubtful for the body-centred cubic structure. In such structures the formation of 'relaxed vacancies' has been postulated allowing relatively easy atomic movement inside the disturbed region.

The heat of formation ΔH_v of a vacancy in a solid metal is related (50) to the latent heat of fusion L_f by the empirical relation

$$\Delta H_v = 0.4\left(\frac{V}{\Delta V}\right)L_f \tag{20}$$

where ($\Delta V/V$) is the fractional volume-expansion on melting.The vacancy concentration C_v in solid metals can be estimated using the Gibb's free-enegy equation

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{21}$$

where ΔS is the entropy change. Combining eq. [19] and [21] and evaluating the heat of formation fron eq. [20]

$$C_v = \frac{-\Delta S_v}{R}\left[exp\left(\frac{-\Delta H_v}{RT}\right)\right] \tag{22}$$

Which approximates to

$$C_v \simeq 5\,exp\,\frac{-\Delta H_v}{RT} \tag{23}$$

For α-iron $C_v \simeq 2\times10^{-10}$ and 2×10^{-10} at 500°C and 900°C respectively. Immediately below the melting point of a metal $Cv \simeq 10^{-3}$.

5.1 Atomic mechanism of diffusion

The presence of vacancies will facilitate atomic mobility under the influence of concentration gradients whether self-diffusion or diffusion is considered. This mechanism also allows that the vacancies may cluster in groups of two or more which remain associated through many unit jumps.

In interstitial mechanisms the diffusing atoms move via the lattice interstices; the interstitial defect must have a continuity over at least several interatomic distances and there is obviously a critical size-factor. Carbon atoms when dissolved in α-iron occupy the octahedral interstices and diffusion of carbon takes place via these sites. This is relatively easy in α-iron ; in α-iron the carbon atom has to squeeze through a narrower path. The diffusivity values reflect this practical interpretation. In the interstitialcy mechanism postulated by Seitz (51) the interstitial defect moves into the nearest lattice site, the expelled atom forming another defect. The crowdion mechanism proposed by Paneth (52) has the characteristics of an interstitialcy.

There is also the possibility of direct interchange of neighbours but this is likely to be a difficult process in a close-packed structure. Zenner (53) has shown that a rotation mechanism (exchange of two neighbours is basically a rotation mechanism) is energetically more favourable than that of a simple interchange.

The atomic mechanism of diffusion was, for many years, controversial although for interstitial solutes (for example hydrogen, helium, carbon, nitrogen and oxygen (and possibly boron) in iron there has never been anv doubt that they diffuse by migration from oner interstice to another. In face-centred cubic metals, at least, it seems fairly certain that substitutional alloy atoms diffuse by activated jumps into vacant lattice sites, that is by the vacancy mechanism. In solid solutions in which one component is interstitial two non-competing processes occur and two independent diffusion coefficients are obtained.

In addition to the equilibrium sources of atomic movement, diffusion can also occur by the movement of an atom in grain boundaries, dislocations and chemical heterogeneities. The latter has been proposed as a mechanism for the dezincification of brass. Although atoms migrate along a grain boundary at great speed, their concentration in the adjacent lattice rises almost as quickly. It is possible from a mathematical analysis of the concentration contours near the boundaries, to determine diffusivity

$$J_x = -D_x\left(\frac{dc}{dx}\right)$$

$$J_x = -D_x\left(\frac{dc}{dx}\right) \tag{24}$$

$$\frac{(P_{CrCl_2})(a_{Fe})}{(a_{Cr})(P_{FeCl_2})} = K^I \simeq 1$$

(25)ratios

for the lattice and the boundaries. However, assuming a definite width (for example 5Å) (54) for the boundary, it is only when the ratio is greater than about 10^5 that grain boundary diffusion can constitute a significant fraction of the whole. This corresponds to temperatures $<0.6\ T_m$ (about 900°C for iron). Leymonie and Lacombe (55) have shown that grain-boundary penetration in the self-diffusion of iron at 700°C is ten times faster than that through the crystals, although at 800°C equal penetration is observed. The activation energy (in terms of the defect mechanisms this is the sum of two factors: G_v, the energy to form the defect and, W_v, the energy to move it from one equilibrium site to the saddle point, from which it can move to the next equilibrium site) for grain boundary diffusion is usually about $10RT_m$; thus may be compared with the values of $5\ RT_m$ and $20RT_m$ associated with interstitial and vacancy diffusion.

The effect of dislocations on diffusion may be expected to be complicated; they also affect diffusion at the grain boundaries particularly at incoherent large-angle boundaries (56). As with grain-boundary diffusion the effect of dislocations on diffusion increases at low temperatures and may be predominant at temperatures of $<0.5T_m$ (for example <600°C for iron). Self-diffusion in a pure metal is increased by the presence of dislocations (56,57). In dilute solid solutions, however, the solute atoms are attracted to the dislocations thereby increasing their concentration over that in the lattice. Diffusion is then the sum of two processes of which that in the deslocations is more rapid, and is favoured at low temperatures; the relative importance of the two mechanisms is not only temperature dependent but is also affected by the number of dislocations and the extent to which their favourable sites are occupied. The existence of these low-energy paths for diffusion often results in notable anomalies (for example, low values of D_0, the frequency factor (entropy contribuition) and Q); this is particularly noticeable at low temperatures where 'normal' diffusion must practically cease because the value of RT is too small in relation to the activation energy, Q. At these temperatures ($<0.6T_m$) diffusion becomes markedly structure sensitive.

5.2 The process of diffusion

In binary substitutional alloys it is possible for one atomic species to diffuse faster than the other. This unequal diffusion (the Kirkendall effect) (58, 59) is consistent with the vacancy mechanism of diffusion. Each component in a binary alloy (e.g. A and B) has its own diffusion coefficient, D_A and D_B and the Kirkendall effect is due to the fact that $D_A \neq D_B$. An overall chemical diffusion coefficient D (interdiffusion coefficient) can be defined (60),

$$D = N_B D_A + N_A D_B \qquad [24]$$

Where N_A and N_B are the respective atomic concentrations and assuming that no porosity develops from the unequal diffusion. When $NB << 1$ then $D_B \simeq D$. In practice porosity is often produced by the Kirkendall effect particulary when 'vacancy sinks', for example foreign inclusions, are available.

In general the diffusion coefficient of substitutional solute atoms lie within a factor of 10 of that of the solvent metal. Solute atoms of lower cohesive elements tend to migrate faster than those of the solvent and those of higher cohesive elements migrate more slowly.

The solution of the diffusion equation for the simple situation illustrated by

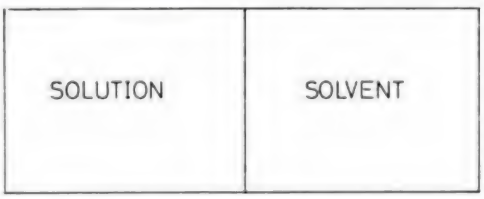


Fig. 4 A diffusion couple

is of the form shown by

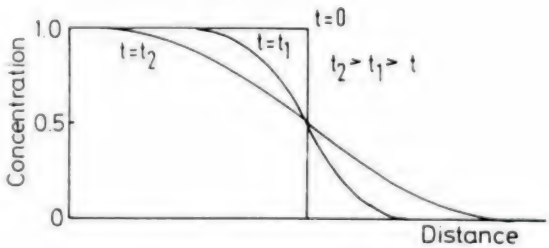


Fig. 5 Concentration profile after diffusion

The symmetry about the point corresponding to a concentration of 0.5 is a characteristic of these curves but measured diffusion curves in alloys rarely have a perfectly symmetrical form. The diffusion coefficient is generaly a function of composition (61). This is not surprising since the cohesive forces in alloys which govern the diffusion activation energy also generally vary with composition. Additional effects may also be attributed to 'vacancy-solute atom' interactions, that

is the movements of the atom and its vacancy may be related.

Diffusion can be regarded as a process controlled by two factors; a driving force and a mobility. In a phase, of total free energy G, composed of a number of components n_1, n_2 ..... the change in free energy (at constant pressure and temperature) arising from the composition changes dn_1, dn_2 ..... may be written

$$dG = \frac{dG}{dn_1} dn_1 + \frac{dG}{dn_2} d_{n2} + ...$$

where

$$(\frac{dG}{dn}) = \mu$$

is the chemical potential of component n, thus

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + ...$$

The driving force which causes diffusion may be regarded as the chemical-potential gradient; this may not always be in the same direction as the concentration gradient. For a non-ideal solid solution

where k_o (T_p) is the free energy per mulecule of pure substance i, whilst a_i is the activity of component i in the solid solution; for an ideal solution $a_i = N_i$ (N_i is the molecular fraction of component i). The driving force on one atom, where A is Avogadro's number is

$$f = \frac{1}{A}\left(\frac{d\mu_i}{dx}\right) \qquad [28]$$

Fick's equations can now be corrected for non-ideality with reference to the driving force

$$J = D_i\left(\frac{da_i}{dx}\right) \qquad [29]$$

and

$$\frac{da_i}{dt} = \frac{d}{dx}\left[D_i \frac{da_i}{dx}\right] \qquad [30]$$

The mobility B_i of a particle is defined as its average velocity under unit force. Le Claire (30) has shown that the diffusion equation can be written

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{d}{dx}\left[B_i kT\left(1 + \frac{d\ln a_i}{d\ln N_i}\right)\frac{dN_i}{dx}\right] \qquad [31]$$

where the activity coefficient

$$a_i = \frac{a_i}{N_i}$$

Therefore the diffusion coefficient may now be expressed as

$$D_i = B_i kT\left[1 + \frac{d\ln a_i}{d\ln N_i}\right] \qquad [32]$$

When considering a binary system of two metals A and B, the Gibbs-Duhem relation

$$\frac{d\ln a_A}{d\ln N_A} = \frac{d\ln a_B}{d\ln N_B} \qquad [33]$$

means that any difference in the diffusion coefficients of the two metals must be ascribed to the mobility term,. In more complex systems the diffusion coefficients involve both the activity and mobility terms. The mobility term depends upon the atomic vibrations and the probability that these will allow the atom to migrate. $B_i kT$ it is equal to the average velocity with which atoms migrate under unit free-energy gradient, and in the case of an ideal solution it is equal to the measured diffusion coefficient (self-diffusion).

The measured interdiffusion coeficients differ fundamentally from the self-diffusion coefficients D^* because the presence of the chemical concentration gradient under which the former is measured imposes a bias on the otherwise random motion. Thermodynamic considerations give the relation between a partial chemical diffusion

$$D_A = D_A^*\left[1 + \frac{d\ln a_A}{d\ln N_A}\right] \qquad [34]$$

coefficient D_A and the corresponding self-diffusion coefficient D^*_A measured at the same concentration. In a binary system the term bracketed is the same for both species (Gibbs-Duhem relation) and therefore

$$\frac{D_A}{D_A^*} = \frac{D_B}{D_B^*} \qquad [35]$$

These are approximate forms, reasonably obeyed experimentally, of more elaborate theorethical expressions (60).

5.3 Methods for measuring the diffusion coefficients

Generally, measurements of the diffusion coefficients are made over a range of temperatures to allow the calculation of the constants D_0 and Q in the relation

$$D = D_0 exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \qquad [36]$$

where D_0 is the frequency factor. The methods for diffusivity measurements can be classified into three forms; steady-state methods, non steady-state methods, and indirect methods.

Steady-state methods are based directly on Fick's first law. This is usually practicable only when the diffusion element is a gas or can be suplied to, and remove from, the sample through a vapour phase, and only for interstitial solute diffusion. The Kirkendall effect complicates any attempt in its use for evaluating substitutional diffusion. If the steady concentration distribution across the sample is determined then D may be calculated directly from the first law. Alternatively, if surface concentration C_1 and C_2 in equilibrium with the ambient atmosphere are know, then for unit area

$$D = \frac{J_x}{\left(C_1 - C_2\right)} \qquad [38]$$

where x is the thickness of the sheet. D may also be calculated from measurements of the time needed to reach a steady state. In all of these methods a measurement of the resulting steady state of flow J is required.

Non steady-state methodos are based on a solution of Fick's second law after measuring the change of concentration distribution in a sample as a result of diffusion. In the diffusion-couple method two metals (concentration C_1 and C_2) are brought into intimate contact and diffusion allowed to proceed at a constant temperature for a time t. The concentration distribution is then measured. A wide range of techniques has been employed including chemical and spectrographic analysis, X-ray and electron diffraction data, electron-probe microanalysis, microhardness measurements etc. D generally varies with concentration; consequently a graphical method (62) of analysis (Matano-Boltzmann) is necessary for the solution of this equation [13]. By restricting the concentration range sufficiently the relation (solution of [14]) may be used

$$\frac{C_{x,t} - C_2}{C_1 - C_2} = \frac{1}{2}\left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \qquad [39]$$

where erf x is Gauss' error function (*)

$$erf\,x = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-\mu^2}.d\mu$$

erf $(x/2\sqrt{Dt})$ is the normalized probability integral (ϕ). The origin of x is located by the condition

$$\int_{C_1}^{C_2} x.dc = 0$$

which under ideal conditions coincides with the initial position of the interface. The displacement from this position during diffusion allows the partial diffusion coefficients to be calculated; self-diffusion coefficients can also be measured using radiotracer techniques. The analytical solution given in eq [38] has been derived for an infinite system, but may be applied to finite systems providing that concentration changes near the boundaries are negligible. If more than one phase is present in the diffusion zone the existence of concentration discontinuities at each phase boundary must be considered and also the different diffusivities. Where equilibrium has been established at the phase boundary (that is $\mu_a = \mu_b$) then the ratio of the concentrations (ideally, their activities) of the diffusing species at either side of the interface between the two phases is given by Nernst's partition coefficient (Л)

$$Л = \frac{C_a}{C_b} \qquad [40]$$

The general solution of this problem has been derived by Wagner and Jost (38):

$$C^a_{x,t} = C^a_0\left[1 - \frac{Л\sqrt{D_b}}{Л\sqrt{D_b} + Л\sqrt{D_a}}\left[1 + erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}}\right)\right]\right] \qquad [41]$$

$$C^b_{x,t} = C^b_0\left[1 - \frac{Л\sqrt{D_a}}{Л\sqrt{D_b} + Л\sqrt{D_a}}\left[1 + erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_b t}}\right)\right]\right] \qquad [42]$$

Other solutions are also presented considering alternative boundary conditions.

Other experimental methods allow material to diffuse-in, or diffuse-out, of an initially homogeneous material while the surface concentration is kept at a constant value (for example zero for out-diffusion experiments). D may be calculated either from the concentration distribution within the material after diffusion or from a measurement of the total amount of element taken up (or lost) from the sample.

Thin-layer methods are almost exclusively used for self-diffusion and tracer-diffusion coefficient measurements; a very thin layer of element is deposited onto the surface (g/unit area) and the concentration distribution after diffusion is measured, whence

$$C_{x,t} = \frac{g}{\sqrt{\pi Dt}}\,exp\left(\frac{-x^2}{\sqrt{Dt}}\right) \qquad [43]$$

This solution is derived from [14] assuming an instantaneous plane source (layer thichness $<< \sqrt{Dt}$); D is subsequently constant because of the restriction in concentration.

The diffusion coefficient can also be determined from measurements of other phenomena which are controlled by the activated motion of atoms. These indirect methods include internal friction measurements, nuclear-magnetic resonance spectra,

and some magnetic relaxation phenomena (in ferromagnetic substances). These techniques are advantageous in allowing the measurements of D at lower temperatures than are practicable by the conventional methods.

5.4 Experimental results

Most theoretical discussions of diffusion are concerned with an understanding of D_0 and Q, rather than of D itself, and an interpretation of their values in the light of current mechanisms. However, it is common practice to analyse diffusion data in terms of Fick's equations and either to express D as a variable or to give a constant value applicable over a limited concentration range.

The measured diffusion coefficient can be expressed as a function of temperature in the form of an Arrhenius equation

$$D = D_0 exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \qquad [36]$$

providing that a single diffusion m,echanism is predominant. This relation is often true even of interdiffusion coefficients because Q_A and Q_B for the partial diffusion coefficients do not seem to differ very much. α-iron deviates from this expression and the data (63) show either a general curvature, or a sharp change in the slope at the Curie point (770°C). the slopes of the two lines, (assuming the latter case) are identical; consequently the increased diffusion rate results from a change in the frequency factor (64). The diffusion of nickel in α-iron shows the same characteristic and it would appear that the forces responsible for ferromagnetism also retard the mobility of the iron and nickel atoms.

A graph of log D vs. 1/T thus permits the determination of Q and D_0. The values of these constants cover a rather wide range; because of the exponential nature of the equation a small error in Q can result in large errors in the calculation of D_0. In the atomistic models of diffusion D_0 is related (34, 35, 53) to the frequency of the atomic jumps

$$D_0 = q\alpha a^2 v\, exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \qquad [44]$$

where q is the number of equivalent diffusion paths,
α is a geometrical factor related to the arrangement of favourable sites,
a is the lattice, and
v is the vibrational frequency.

The variations of D_0 is probably explained as being due to the change in lattice vibrations in the vicinity of disordered centres and of migrating particles; it is also partly due to a temperature dependence of Q as a result of the change in lattice parameter with temperature. In a similar respect a pressure dependence has also been observed (65). In the extreme cases the values of D_0 vary between 10^4 and 10^{-7} with the majority between about 10^2 and 10^{-5} $cm^2.sec^{-1}$.

The values of Q lie within the range of about 20 to 100 $kcals.mole^{-1}$ with higher values for metals with very high melting points. Comparing the diffusion rates of several elements as solutes diffusing in the same basis metal, self diffusion is usually the slowest process, involving the highest activation-energy. The rates of diffusion of solute elements increases with distance of separation, in the periodic table, of the diffusing metals and the same base metal (66). This can possibly be explained by the increasing lattice disorder that occurs, the more so, the less the solute particles fit into the main lattice. This also explains some effects of solubility ; why diffusion is often more rapid the lower the mutual solubility of the components. For metals with high or complete miscibility, and equal values of D_0 (order of magnitude), the activation energy is found to be higher, the greater the melting point of the main component. A fairly close proportionality has been observed (38) between Q and T_m in some cases. Nachtrieb and Handler (67) found empiricallyt that Q for self diffusion is closely related, for many cubic substances, with the latent heat of melting L_m

$$Q = 16.5 L_m \qquad [45]$$

As would be expected, activation energies for diffusion in α-iron are greater than in α-iron; this follows from the closer packed nature of face-centred cubic (α) structure.

There are several sources (38, 68, 69) of tabulated diffusion data.

6 KINETIC ASPECTS OF DIFFUSION COATINGS

The growth rate of a compact surface layer can be expected to be inversely proportional to the layer thickness providing that: -

a) a diffusion process (volume diffusion) is rate-determining and there are no interfacial barriers,
b) the diffusivity is constant both with time and throughout the layer,
and c) the surface area remains constant

The grouth rate is then parabolic and of the form

$$x^2 = Kt + constant \qquad [46]$$

where x is the thickness of the layer, t is the time and

TABLE 2

Values of diffusion parameters for the iron-chromium system

Remarks	Temperature (°C)	Metal composition	D (cm^2 sec^{-1} x 10^{-10})	D_o (cm^2. $sec.^{-1}$)		Q (Kcals. $mole.^{-1}$)	
Fe^{55} in chromium as a trace impurity. Calculated (85) by a residual-activity method.	1245-1413			$0.47^{+1.63}_{-0.36}$		79.3 ± 4.8	
Values of D were obtained (86-88) at different chromium concentration by tracer techniques.	850-1420	12.5% Cr 18.0		1.29Cr 0.46	1.34Fe	55.1 Cr 52.5	55.8 Fe
	950-1320	26.0 57.0 69.0		0.156 40.0 24.6		48.4 70.0 75.5	
	1040-1400	27.0 51.0 84.0		0.376	0.195 249.0 146.0		50.4 74.6 81.9
D assumed constant over the restricted concentration (89)	900-1200	0-7.1% Cr in γ-iron		0.0012		52.2	
Evaluated by the Matano-Boltzmann method. (90) D found to increase approx. 30% in the range 10-1%Cr.	823-1440	10-20% Cr in α-iron	$D_{cr} \equiv 1.5\ D_{Fe}$ and independent of concentration	1.48		54.9	
Evaluated (91) by the Matano-Boltzmann method for a range of chromium concentration (in α-iron)	1250	37% Cr 42 52 62 72 81 91	80 56 27.8 11.7 7.1 4.9 4.64				

TABLE 2

Values of diffusion parameters for the iron-chromium system (contd.)

Remarks	Temperature (°C)	Metal composition	D (cm^2 sec^{-1} x 10^{-10})	D_o (cm^2 $sec.^{-1}$)	Q (Kcals. $mole^{-1}$)
Radiotracer techniques (92)	808-1200	18/8 Stainless steel		0.58	67.1
Calculated (75) from data (87) using Darkens relation.	1100	25% Cr 40	14.6 7.54	0.15	49
Both Hoar and Croom (28) who calculated D from the chromizing ($CrCl_2$ vapour) data of others, (93, 94) and Campbell et al (77) took A=1 in x^2 = 4ADt. Q was evaluated assuming that A is independent of temperature and that D remained constant.	970 1000 1050 1100	Mild steel (0.1% C) (28)	1.55 3.0 6.9 14.7	0.3	57
	1100 1200	Iron (93)	8-12 60-70		
	1150 1300	Armco iron (94)	17 145		
	900 1000 1100 1200	Armco iron, salt bath process. (77)	1.2 3.5 25 97	1	58
Data was collected from the chromium-cryolite process (78) and evaluated using X^2 = 4 ADt calculating A (0.56-1.06) from the boundary concentrations.	950-1265 950-1265 950-1265 950-1200	Iron (0.04% C) Steel (0.16% C) (0.40% C) (0.75% C)	2.6 - 330 0.7 - 190 0.46 - 110 0.22 - 2.5	1.0 5.0 0.013 5 x 10^{-6}	54 62 48 31
Cementation (95) of electrolytic iron with chromium powder (A=0.82)	1200		72		
Chromizing	900-1100	Mild steel (10)			57-59

TABLE 2

Values of diffusion parameters for the iron-chromium system (contd.)

Remarks	Temperature (°C)	Metal composition	D (cm.^{2} sec.$^{-1}$ x 10^{-10})	D_o (cm.^{2} sec.$^{-1}$)	Q (Kcals. mole.$^{-1}$)
Chromized by a proprietary process; (75) data evaluated by Matano-Boltzmann method. Additions of aluminium were investigated.	1100	Mild steel (0.1% C) 15% Cr 25 35	28 15 9.2		
Evaluated (73) from the phase--boundary movement and the chromium flux using results from the O.N.E.R.A. process (96)	1100	α - iron γ - iron	50 0.93		
Radiotracer techniques (3)	900	Armco iron	0.26 - 0.75		
A was deduced from a single concentration profile (3) obtained by chromizing.	1000	Armco iron + 33.6% Cr 37.5 39.0 62.7 75.6 84.5	6.99 4.08 1.84 1.36 3.50 1.31		
Chromizing was carried out by cementation and chemical vapour deposition (97). Q was calculated from D values evaluated at a process time of 10h. In this case the relation between x and t was linear.	950 1000 1050 1100 1150	Mild steel, (0.12% C)	0.37 0.71 1.57 3.10 6.80		50.3

K a constant involving the diffusivity and other factors.

Diffusion coatings are, in this respect, similar to the phenomenon of high temperature oxidation (70) were oxygen plays the role of the coating metal.

The quantity $\sqrt{Dt}$ represents the distance an average atom will travel in time t; this value was obtained (37) by the application of statistical mechanies to the problem of migration of an atom by jumps in a random direction. The thickness x of a diffusion coating can thus be represented by

$$x^2 = Dt, \qquad [47]$$

although this neglects the influence of the concentration gradient.

The diffusion coefficients varies exponentially with temperature and may be represented by the Arrhenius relation

$$D = D_0 exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \qquad [36]$$

Combining eq. [36] and [47]

$$ln\frac{x^2}{t} = A - \frac{B}{T} \qquad [48]$$

Eq. [36] can be used to determine D_0 and Q, values of both thermodynamic and kinetic importance. The latter relationship, eq. [48] allows the approximate effect of time and temperature, as well as the diffusing metal, on the thickness of the diffusion zone, to be determined. A and B are constants unique to each system, but where a phase transformation occurs at some temperature within the operating range, as for example the $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ transformation of iron, or the melting of one of the phases, separate values of the constants are required either side of the transformation temperature.

Furthermore the grouth of the layer may involve two boundaries and consequently two diffusion coefficients. Similary the diffusion in the adjoining layers is dependent of their thickness which in turn may partly depend on diffusion in yet other layers. Solutions of the diffusion equations, for given boundary conditions, have been evaluated (36,38). Van Horn (71) and others (72,73) have obtained equations, together with nomographic solutions, relating the motion of a phase boundary to the diffusion rates in a simple two-phase binary system using the parabolic law as a basis. A relationship between the diffusivities in each phase was found

$$K_1\sqrt{D_1} = K_2\sqrt{D_2} = 1/2K \qquad [49]$$

where K is the overall, boundary motion, rate constant and K_1 and K_2 are the constants for the respective phases

$$(i.e. \quad K_1 = \frac{x^1}{2\sqrt{D_1 t}}$$

TABLE 3

Values of the diffusion parameters for the iron-aluminium system

Process	Temperature (°C)	D ($cm^2.sec.^{-1} x10^{-9}$)		D_o ($cm^2.sec.^{-1}$)	Q ($Kcals.mole.^{-1}$)	Remarks
Fe^{59} in aluminium as a trace impurity	359 - 630			4.1×10^{-9}	13.9	Calculated by residual activity method (81)
Aluminium (0-18%) in α-iron (82)	850	D_{Al} - 86 D_{Fe} - 44				
Aluminium (0-52%) in α-iron (11)	950 - 1100	α	$FeAl_2$	30.1	56.0	Evaluated in conjunction with metallographic data to ascertain structure and hence A.
	900	1.1	0.21			
	950	2.8	0.84			
	1000	7.1	2.30			
	1050	16.4	5.70			
	1100	40.5	17.4			
Diffusion in homogeneous Fe--Al alloys (0-52% Al)	3.47% Al 23.6 52.0			3.2 27.0 60.0	59.0 62.5 66.0	Radiotracer techniques used (83)
Hot-dip aluminizing (84)	710	375 in Fe_2Al_5			13.1	Evaluated from graphical data taking A as 0.5
Iron in contact with pure aluminium (85)	900 1050	3.8 20		0.35	44	Data from Jost (38)
Calorizing pack process (3)	800 850 900 950	1 1.4 2.1 3.0			10.4	Calculated from tabular data which showed parabolic growth rate. Value of Q similar to that of Fe_2Al_5 (84) but D is low if this is so.

The formation of a diffusion coating can be treated aproximately in terms of diffusion into a semi-infinite solid for which Fick's law applies

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2} \qquad [14]$$

When D is independent of concentration a solution for this equation is given by the integral

$$\frac{C_{x,t}}{C_s} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-w^2}.dw \qquad [50]$$

This may be re-written to given (c.f. eq. [38])

$$C_{x,t} = C_s\left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \qquad [51]$$

This derivation was first applied by Van Orstrande and Dewey (74) who solved eq. [14] for the diffusion from a saturated solution into pure solvent. Since

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

in the Gauss integral is a number eq. [51] on integration gives

$$x^2 = 4ADt$$

where the constant A can be calculated from the boundary concentrations. Tables of the error function are readily available and a nomographic solution has also been prepared by von Goeler (38).

These simple equations have been used extensively in the study of diffusion coatings despite the assumptions made in their derivation. Values of D, and D_0 and Q, for the iron-chromium system, evaluated in this way are given in Table 2. Typical values for the iron-aluminium and iron-zinc systems are included in Tables 3 and 4.

TABLE 4

Value of diffusion parameters for the iron-zinc system

Process	Temperature (^{0}C)	D ($cm^2.sec^{-1}.x10^{-10}$)		D_o ($cm^2.sec^{-1}$)	Q (Kcals, $mole^{-1}$)	Remarks
Diffusion-anneal of zinc coating (hot-dipped and electrodeposited)on steel (79)	400 450 480 500 530	5.7 7.5 13.8 22 85	150 380 870 1730	Gamma - 0.03 Delta -20	25.6	The values were calculated from a graphical data of xvs. T for a given time of 10 mins. Parabolic growth was assumed.
		Gamma	Delta			
Diffusion study by an electronprobe micronanalyser of an iron-zinc couple	350	200				Rate law of $x = kt^n$ was found, where $n = 1.79$
Data from sherardizing process. (3)	400	70				Parabolic rate of growth folowed; D calculated from $x^2=4ADt$
Hot-dip galvanizing	Several references (80, 98 - 101) are to be found and although all agree that the overall rate of loss of iron can be represented in a parabolic form, differences arise over the detailed mechanism of galvanizing with respect to the role played by the alloy-layer.					

Matano (62) modified eq.[14] to the form

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx}\left[D\frac{dc}{dx}\right] \qquad [13]$$

and derived a solution assuming that c is some function of $x/\sqrt{t}$. The diffusion coefficient can then be calculated at selected concentrations from the experimentally determined concentration profile. Crank (36) derives the solution of eq. [13] for variable diffusivity one case describing the solution for a semi-infinite, unidirected, process in which

$$\ln D_x = K + Bc_x \qquad [53]$$

where B is a constant (derived from the slope of ln D vs. c) and K is a constant for a given profile

$$K = \left(\ln Dc_s - Bc_s\right) \qquad [54]$$

The concentration profile of a diffusion zone can then be calculated for given conditions (of time and surface concentration) by combining eq. [53] and [14]. An exponential dependence of diffusivity on concentration has been observed (75) in some systems over a range of concentration.

Under conditions where a surface reaction precedes diffusion, Dorn et al (76) have derived the relation

$$\frac{C_{x.t}}{C_s} = \left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{\Theta}}\right) - exp\left(x+\Theta\right)\left[1 - erf\left(\frac{x+2\Theta}{2\sqrt{\Theta}}\right)\right]\right] \qquad [55]$$

where K is a constant dependent on the rate of transfer of the diffusing element and the difference between the terminal and actual surface concentration, h is the transfer factor (k/D), and x and Θ are two dimensionless moduli introduced for simplification ($X = hx$ and $\Theta = h^2Dt$).

For values of $\Theta > 10^6$ the expression reduces to that of eq. [51]. The boundary condition for which this relation was derived is that the rate of transfer of the diffusing element to the surface is proportional to the difference between the terminal and actual surface concentration i.e. rapid when the surface concentration is low but decreasing as the surface concentration attains the terminal value. The three variables that characterize the process are (C_s-C_s^t), D and h. These, in turn are functions of other factors, e.g. h is dependent on the process chemistry, the catalytic activity of the surface etc. These conditions have been found to be valid for certain surface reactions on steel namely, nitriding and denitriding. In processes for the formation of metallic diffusion coatings this relation may also be applicable.

Lack of space does not allow further theoretical considerations about diffusion coatings on iron and steel. The interested reader may find more information in Part III of this series. His attention is also called for recent papers dealing with this subject (102-112).

ACKNOWLEDMENT

The authors are grateful to Sequeira's wife, Maria Elisa, for her assistance during the course of this work.

REFERENCES

1 Hume-Rothery, W. "The Structures of Alloys of Iron", Pergamon Press, London (1969).

2 Hansen, M., "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill, New York (1958). (Supplement by R.F. Elliot, 1965).

3 Gorbunov, N.S., "Diffuse Coatings on Iron and Steel", Academy of Sciences of USSR, Moscow (1958), and Washington D.C. (1960).

4 Rhines, F.N., "Surface Treatment of Metals", American Society of Metals, p.122 (1941)

5 C.A.C. Sequeira and C.M.G.S. Nunes, Surface Engenieering, 3, no. 2, (1987).

6 Nmakura, Y. and Kitayama, M. Kinzoku Hyomen Gijutsu, 36, 731 (1985).

7 Clark, J.B. and Rhines, F.N., Trans. A.S.M., 51, 199 (1959).

8 Cameron, D.I. and Ormay, M.K., Proc. Sixt International Conference on Hot Dip Galvanizing, Interlaken, 1960, p.276, Zinc Development Assoc., London (1961).

9 Vesely, V., Corros. Trait Prot. Fin., 15, 203 (1967).

10 Samuel, R.L. and Lockington, N.A., Met. Treatment, 18, 354, 407, 440, 495, 543 (1951) and 19, 27, 81 (1952).

11 Gröbner, P., Hutn. Listy, 10, 200, 600 (1955).

12 Kaunov, A.M., Burminskaya, L.N., Shamrei, A.V., and Bukin, V.M., Metalloved i Prochn. Materialov, Volgograd, 101 (1983).

13 Kushnir, S.V. and Udovitskaya, V.V., Fiz.-Khim. Mekh. Mater., 20 95 (1984).

14 Domnikov, L. Met. Fin., 62, 61 (1964).

15 Vyaznikov, N.F. and Popandopulo, A.N., Metalloved. Term. Obrab. Met., (3), 60 (1958).

16 Griboedov, Y.N. and Yunts, B.I., Metalloved. Term. Obrab. Met., (3), 23 (1967).

17 Kannov, A.M., Burminskaya, L.N., Bukin, V.M. and Ryadinskaya, I.M., Poroshk. Metall., (12), 58 (1985).

18 Allen, C. and Mackowiak, J., J. Inst. Met., 91, 369 (1962-3).
19 Schubert, K., Rosler, V., Anderko, K. and Harle, L., Naturwiss, 43, 7 (1956).
20 Von Heumann, T. and Dittrich, S., Z. Metallkunde, 50, 10 (1959).
21 Hershman, A.A., Eight International Conference on Hot Dip Galvanizing, Interlaken, 1960, p.276, Zinc Development Assoc., London (1967).
22 Samuel, R.L., Murex Rev., 1, 501 (1958).
23 Menzies, I.A. and Mortimer, D., Trans. Inst. Met. Fin., 41, 15 (1964).
24 Ellingham, H.J.T., J. Soc. Chem. Ind., 63, 125 (1944).
25 James, W.J. and Tseng, P.L., J. Vac. Sci. Technol., A, 3, 2634 (1985)
26 Menzies, I.A. and Mortimer, D., Nature, 196, 981 (1962).
27 Wagner, C. and Stein, V. Z. Phys. Chem., 192 129 (1943).
28 Hoar, T.P. and Croom, E.A.G., J.I.S.I., 169, 101 (1951).
29 Hoar, T.P. and Croom, E.A.G., Austral. Eng., 63, 56 (1950)
30 Le Claire, A.D., Prog. Metal. Phys., 1, 306 (1949); 4, 265 (!953).
31 Birchenal, C.E., Metall. Rev., 3,235 (1958).
32 Lazarus, D. Solid St. Phys., 10, 71 (1960).
33 Howard, R.E. and Lidiard, A.B., Rep. Prog. Phys., 27, 246 (1964).
34 Barrer, R.M., "Diffusion in and through Solids", Cambridge University Press, (1941).
35 Seith, W. and Heumann, T., "Diffusion in Metallen", 2nd edition, Springer-Verlag; Berlin (1955).
36 Crank, J., "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford (1956).
37 Shewmon, P.G., "Diffusion in Solids",McGraw-Hill, New York, (1963).
38 Jost, W., "Diffusion in Solids, Liquids and Gases", 6th edition, Academic Press, London (1970).
39 Sapoval, B., Rosso, M., Gouyet, J.-F. and Colonna, J.-F., Solid State Ionics, 18, & 19, 21 (1986).
40 Haven, Y. in "Solid Electrolytes", eds. P. Hagenmuller and W. Van Gool, Academic Press, New York (1978), p.59.
41 Fick, A., Pogg. Ann., 94, 59 (1855).
42 Spring, W.; Bull. Acad. Belg., 49, 323 (1880).
43 Spring, W., Ber. dtsch. Chem. Ges., 15, 1 (1882).
44 Roberts-Austen, W.C., Proc. Roy. Soc. (London), 59, 288 (1896).
45 Groh, J. and Von Hevesy, G., Ann. Physik., 65, 216 (1920).
46 Runge, I., Z. Anorg. Allg. Chem., 115, 193 (1921).
47 Fränkel, W. and Hauben, H.A., Anorg. Allg. Chem., 116, 1 (1921).
48 Weiss, H. et al., Compt. Rend. 171, 168 (1920); 173, 146 (1921); 174, 292 (1922); 175, 1402 (1922).
49 Lomer, M., "Vacancies and other Point Defects in Metals and Alloys", Institute of Metals, London (1958).
50 Mehl, R.F., Swanson M. and Pound, G.M.., Acta. Met., 9, 256 (1962).
51 Seitz, W., Acta Cryst., 3, 355 (1950).
52 Paneth, H.R., Phys. Rev., 80, (ii), 708 (1950).
53 Zener, C., "Imperfections in nearly Perfect Crystals", ed. by W. Shockley, Chapman Hall, London, (1952).
54 Fisher, J.C., J. Appl. Phys., 22, 74 (1951).
55 Leymonie, C. and Lacombe, P., Acta Met., 5, 115 (1957).
56 Turnbull, D. and Hoffman, R.E., Acta Met., 2, 419 (1954).
57 Hendrickson, A.A. and Machlin, E.S., Acta Met., 3, 64 (1955) and Trans. A.I.M.E., 200, 1035 (1954).
58 Smiegelskals, A.D. and Kirkendall, E.O., Metals Technology, 13, 2071 (1946), and Trans. A.I.M.E., 171, 130 (1947).
59 Sequeira, C.A.C., Electrochemistry and Corrosion of Metallic Materials", New University of Lisbon, (1977), p.116.
60 Darken. L.S., Trans. A.I.M.E., 175, 184 (1948).
61 Rhines, F.N. and Mehl, R.F. Trans. A.I.M.E., 128, 185 (1938).
62 Matano, C., Jap. J. Phys., 8, 109 (1933).
63 Buffington, F.S., Hirano, K. and Cohen, M., Acta Met., 9, 434 (1961).
64 Hume-Rothery, W., Acta Met., 11, 630 (1963).
65 Radavich, F. and Smoluchowski, R., Phys. Rev., 65, 62 (1944).
66 Seith, W. and Peretti, E., Z. Elektrochem., 42, 570 (1936).
67 Nachtrieb, N.H. and Handler, G.S., Acta Met., 2, 797 (1954).
68 Smithels, C.J., "Metals Reference Book", 4th edition, Butterworths, London (1967)
69 "Diffusion Data", published several times per year, by Diffusion Information Centre, Ohio, U.S.A.
70 Kubaschewski, O. and Hopkins, B.E. "Oxidation of Metals and Alloys", Butterworths, London, (1962).
71 Van Horn, .D., Trans. A.S.M., 51, 185 (1959).

72 Bückle, H., Metallforschag., 1, 175 (!946).
73 Bückle, H., Rech. Aero, (16), 61 (1950).
74 Van Orstrand, C.E. and Dewey, F.R., U.S. Geol. Survey Prof. Paper 95, (1915).
75 Demo, J.J., Trans. Met. Soc. A.I.M.E., 239, 798 (1967).
76 Dorn, J.E., Gier, J.T., Buelter, L.M.K. and Ward, N.F., Am. Soc. Metals, 22, 166 (1940).
77 Campbell, L.E., Barth, V.D., Hoeckelman, R.F. and Gonser, B.W., J. Electrochem. Soc., 96, 262 (1949).
78 Menzies, I.A. and Mortimer, D., Corros. Sci., 5, 539 (1965).
79 Gorbunov, N.S., Zholudev, M.D. and Proskurkin, E.V., Zashita Metallov, 1, 314 (1965).
80 Allen, C. and Mackowiak, J., Corros Sci., 3, 87 (1963).
81 Hirano, K.,Agarwala, R.P. and Cohen, M. Acta Met. 10, 857 (1962).
82 Sato, K. Trans. Jap. Inst. Mat. 4, 121 (1963).
83 Gertsricken, S.D. Issled. Zharpr. Splav. 3, 68 (1958).
84 Dovey, D.M. and Waluski, A. Metallurgia, 64, 211 (1963).
85 Ageew, N.W. nd Vher, O.I., J. Inst. Met. 44, 83 (1930).
86 Wolf, R.A. and Paxton, H.W., Trans. A.I.M.E., 230, 1426 (1964).
87 Paxton, H.W. and Kunitake, T., Trans. A.I.M.E., 218, 1003 (1960).
88 Ivanov, L.I. and Ivanchev, N.P., Izv. Akad. NAuk. SSSR, Otdel. Tekln. Nauk. 8, 15 (1958).
89 Davin, A., Leroy, V., Coutsouradis, D. and Habraken, L. Rev. Metall. 60, 275 (1963).
90 Heumann, T. and Bohmer, H. Arch. Eisenhutt. 31, 749 (1960).
91 Paxton, H.W. and Pasierb, E.J. Trans. A.I.M.E., 218, 794 (1960).
92 Linnenbom, V., Tetenbaum, M. and Cheek, C., J. App. Phys., 26, 932 (1955).
93 Crube, G., Z. Metall. 19, 438 (1927).
94 Bardenheueu, P. and Müller, R. Mitt K.W.I. Eisen. Düsseldorf 14, 295 (1932).
95 Hicks, L.C. Trans. A.I.M.E., 113, 163 (1934).
96 Galmiche, P. Rech. Aereo. (14), (1950).
97 Taub, A., Aladag, E., Cakmak, Z., Doruk, M., and Timucin, M. App. Mat. Res. 4, 177 (1965) and 5, 138 (1966).
98 Caloni, O., Ferrari, A. and Gatto, F. Ric. Scient. 36, 1269, (1966)
99 Blickwede, D.J., J. Metals 5, 807 (1953).
100 Horstman, D. Proc. Fourth Inter. Conf. Hot Dip Galvanizing, Milan 1956, P. 29, Zinc Development Assoc., London (1957).
101 Hershmann, A.A., Proc. Seventh Inter. Conf. Hot Dip Galvanizing, Milan 1964, P. 189, Zinc Development Assoc., London (1967).
102 Frydrych, D.J., Hart, R.G. and Towsend, H.E., Mater. Perform., 24, 42 (1985).
103 Vereechen, J., Borighem, G., Chem. Mag., 10, 21 (1984).
104 Golubets, V.M. and Pashechko, M.I., Fiz-Khim. Mekh. Mater., 20, 25 (1984).
105 Babushkin, G.A., Bulanov, V. Ya. and Solovev, L.V., Teor. Issled. i Prakt. Primenemie Plazm. Iznosostski. Pokrytii. Sverdlovsk, 3, (1983)
106 Kikuchi, N., Kinzoku Hyomen Gijutsu, 36, 687 (1985).
107 Nickola, R.A. and Agarwal, S.B., PCT Int. Appl. W08500, 386
108 Boettcher, H.J., Metall., 38, 862 (1984).
109 Koshi, J.A., Therm. Conduct., 18, 525 (1983).
110 Brodyak. D.D., Zasch. Pokrytiya Met., 19, 82 (1985).
111 Voigt, K., Wiss. Z. Tech. Hochsh. "Carl Schorlemmes" Leuna-Merseburg, 27, 153 (1985).
112 Motojima, S., Kino Zairyo, 6, 33 (1986).
113 Mansen, M., and Anderko, K., "Constitution of Binary Alloys" in Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, Robert F. Mehl and Michael B. Bever, eds., 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1958).

Digital Equipment Corporation (DEC)

Em Informática existe uma empresa que põe o mundo ao seu alcance no seu próprio escritório: Digital Equipment Corporation (DEC) é o líder mundial no fabrico de redes de sistemas informáticos, e equipamento periférico associado e na integração de redes, comunicações e produtos software.

DEC desenha sistemas para melhorar a comunicação e o trabalho entre si e a sua organização.

Sistemas que não reconhecem limites nem fronteiras, sistemas cuja capacidade de expansão é a chave que abre todas as portas do futuro.

DEC liberta hoje o seu espírito para que você possa imaginar o amanhã.

digital®

Digital Equipment Portugal, Lda.
Empreendimentos Torres/Amoreiras
Av. Eng. Duarte Pacheco, Torre 1-9.°
Tel. 65 80 51 - Telex 64629 DEC P
1000 LISBOA — PORTUGAL

Rua do Campo Alegre, 231-5.° Dt.°, Escritório 7
4100 PORTO
Telefone (02) 69 38 98 - Telex 27140

BIBLIOTECA DO INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

6027 86805385

PUBLICIS

Xerox Professional Systems
Compatíveis com o futuro

A Rank Xerox apresenta a sua nova família de **Professional Systems,** uma gama de sistemas que vai do posto de trabalho individual ao multiposto. Utilizando o processador Intel 80286, os novos Xerox apresentam-se em várias configurações, todas elas compatíveis quer com o Xerox 6060F quer com os actuais standards do mercado, podendo ser incorporados nas redes locais Xerox XC-80 e XC-24.

A utilização de disquetes de 5¼ ou de 3½ polegadas, capazes de armazenar até 1,44 milhões de caracteres, interface de écran EGA+, compatível com os standards EGA e VGA, a possibilidade de utilizar os sistemas operativos MS--DOS, UNIX e OS/2 (logo que esteja disponível), permite aos novos **Professional Systems Xerox** correr os mais populares packages existentes no mercado, não tornando obsoleto o investimento já feito em software.

O novo **Xerox ATMulti** é um poderoso multiposto de memória RAM de 1 a 5 Mb "on board", com opções de discos rígidos de 40 a 240 Mb e Tape Streamer de 60 Mb. O facto de poder correr o sistema operativo Xenix V 286, torna-o verdadeiramente o centro de um sistema que pode ser constituído por 8 postos individuais, obtendo-se um potente sistema para a gestão de pequenas e médias empresas ou um sofisticado sistema departamental em grandes empresas.

A Rank Xerox, ao entrar na área dos multipostos, preocupou-se igualmente em introduzir no mercado um novo posto individual de trabalho: o **Xerox ATCompact,** com memória base de 1 Mb extensível a 5 Mb "on board", disquetes de 3½", opções de unidade de disquetes externa de 5¼" e disco rígido até 40 Mb. Torna-se assim no posto de trabalho ideal para as aplicações de "office automation" e "desktop publishing" ou num potente cidadão de rede.

Os novos **Xerox ATMulti** e **ATCompact** possuem, naturalmente, teclado familiar em Português, uma gama de écrans monocromáticos e coloridos, incluindo écrans de página inteira e de página dupla (19") e vêm equipados à partida com um «rato» e o software de interface com o utilizador, Windows. Além disto, aceitam opções de ligação a redes locais e públicas, comunicações e ligação a sistemas centrais, áreas em que a Xerox se tem vindo a distinguir.

Uma das maiores inovações dos **Professional Systems Xerox** reside na utilização da «Surface Mounted Technology» e dos «Application Specific Integrated Circuits» — o que resulta numa compactação dos produtos, custos competitivos com outros produtos de menor capacidade, maiores fiabilidade e facilidade na prestação de assistência técnica.

Mas o que torna estes equipamentos realmente inovadores é o facto de terem nascido perspectivados para o futuro. Com efeito, mantendo integral compatibilidade com o software e o hardware actuais, estão já habilitados a correr o **software do futuro,** nomeadamente o proximamente disponível **OS/2.** São dois novos produtos Xerox que ajudam a estabelecer o diálogo inteligente.

A forma superior de comunicação.

Xerox o diálogo inteligente